Chem
87 s.
Godmann

BIBLIOTECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

<36607683200017

<36607683200017

Bayer. Staatsbibliothek

Digitized by Google

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

JAHRGANG 1840.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

UND

RICHARD FELIX MARCHAND

LEHRER D. CHEMIE A. D. K. PR. ARTILLERIE- U. INGENIEURSCHULE Z. BERLIN.

NEUNZEHNTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

v. BIBRA, BREITHAUPT, W. u. R. BRANDES, FUSS, KERSTEN, LEYKAUF, LUEDERSDORFF, W. MARBACH, MULDER, REINSCH, F. SIMON, VOGEL jun., WEIDMANN.

LEIPZIG 1840.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Digitized by Google

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek

Digitized by Google

Inhalt des neunzehnten Bandes des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Seite

I. Ueber die Zusammensetzung des Jodstickstoffes. Von R. F. Marchand. 1

II. Neue Untersuchungen über die Ammoniakverbindungen. Von Amand Bineau. 6

III. Chemische Untersuchung einiger Formen des fränkischen Keupergebirges und einiger ihnen aufgelagerter und sie unterteufender Gesteine. Vom Freiherrn E. v. Bibra. . . 21

IV. Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w.
XII. Schreiben des Hrn. v. Berzelius an Hrn. Pelouze. 36
XIII. Note über die Oxychloride der zusammengesetzten Radicale. Von Berzelius. 43

V. Ueber eine neue Theorie der Aetherbildung. Von H. Rose. 46

VI. Ueber die Eigenschaften des fein zertheilten Platins und die Erscheinung der Aetherbildung. Von Kuhlmann. . . 50

VII. Ueber Bildung der Lampensäure. Von R. F. Marchand 57

VIII. Ueber einige Producte aus dem Holzgeiste. Von Löwig. 59

IX. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Mercaptan. Von Löwig. 62

X. Ueber Pektin und pektische Säure. 64

XI. Farben der Alten. 64

Zweites Heft.

XII. Ueber die Reduction des chromsauren Bleioxydes. Von R. F. Marchand. 65

XIII. Ueber das kohlensaure Bleioxyd und das Bleioxydhydrat. Von G. J. Mulder. 70

XIV. Chemische Untersuchung einiger Formen des fränkischen Keupergebirges und einiger ihnen aufgelagerter und sie unterteufender Gesteine. Vom Freiherrn E. v. Bibra. (Schluss.) 80

XV. Ueber die in der Natur vorkommenden Eisenoxydhydrate. Von August Breithaupt. 103

XVI. Ueber die Identität des Amphodelits mit dem Diploït. Von August Breithaupt. 111

XVII. Ueber die Farbstoffe Von R. Kane. 112

XIX. Resultate der chemischen Untersuchung mehrerer sächsischen Hüttenproducte. Von C. M. Kersten.
1) Künstliches Rothkupfererz. 118
2) Zusammensetzung der Amalgamirrückstände. . . 118
3) Rohstein vom Verschmelzen der Amalgamirrückstände. 120
4) Schlacken vom Verschmelzen der Amalgamirrückstände. 121
5) Waschbottichrohmetall. 121
6) Zusammensetzung der Bleikönige vom Probiren bleiischer Abfälle aus Bleiweiss- und Bleizucker-Fabriken. 122

XX. Ueber das Knistersalz von Wieliczka. Von G. Rose. . 123

XXI. Chemische Notizen. Von Thomas Leykauf.
1) Ueber die Fällung des metallischen Kupfers aus neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd durch Zink und durch das dabei frei werdende Wasserstoffgas. . . . 124
2) Ueber das zinnsaure Kupferoxydulhydrat. . . . 125
3) Grüner, ölartiger Körper aus chromsaurem Kali, zu Fir-

Digitized by Google

Seite
nissen, zum Färben der Kautschukmassen und als echte grüne Dinte benutzbar etc. 125
4) Ueber die leichte Entzündbarkeit der Rothfeuer mit salpetersaurem Strontian. 126
5) Blaues Feuer mit salpetersaurem Kupfer. . . . 126
6) Verbesserte Bereitungsart des salpetersauren Zinnoxydes zur Scharlach- und Rosafärberei auf Wolle. . 126
7) Echte violette Farbe für Porcellan-, Oel- und Wassermalerei. 127
XXII. Literarische Nachweisungen. 127

Drittes Heft.

XXIII. Ueber einige Schmelzfarben aus Chromoxyd und chromsauren Salzen. Von Dr. Luedersdorff. 129
XXIV. Versuche über einige Contactsubstanzen, welche das Verbrennen anderer fördern oder hemmen. Von Woldemar Marbach. 144
XXV. Ueber das Vermögen des kohlensauren Natrons und anderer Salze, die Entzündlichkeit und den Trockenmoder zu verhüten. Von Horatio Prater. 150
XXVI. Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und anderen Metallen, welche die verschiedenen Arten von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. Von Dr. C. Schafhäutl. 159
XXVII. Ueber die Eigenschaft eines Doppelchlorürs von Zink und Ammoniak, die Oberflächen von Metallen zu reinigen. Von Golfier-Besseyre. 174
XXVIII. Ueber eine leichte Methode zur Darstellung der Chromsäure und ihr Verhalten zur Schwefelsäure. Von J. Fritzsche. 176
XXIX. Ueber die Bildung salpetrigsaurer Salze auf directem Wege. Von J. Fritzsche. 179
XXX. Ueber die Schmelzung von Platin, einen neuen Aether und eine Reihe von gasförmigen Verbindungen, die sich aus den Elementen des Wassers bilden. Vom Prof. Hare zu Philadelphia. 180
XXXI. Versuche über die Gährung. Von Dr. Ure. . . 183
XXXII. Ueber die Zusammensetzung des Bleisacharats. Von G. J. Mulder. 187
XXXIII. Proteïn der Krystalllinse. Von G. J. Mulder. . . 189
Literatur.

Viertes Heft.

XXXIV. Ueber die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols und des Holzgeistes, so wie über mehrere Puncte der Aethertheorie. Von V. Regnault, Bergingenieur. 193
XXXV. Ueber ätherisches Senföl. Von C. Löwig und S. Weidmann. 218
XXXVI. Ueber die Bildung des ätherischen Senföles. Von Bussy. 228
XXXVII. Untersuchungen über den schwarzen und weissen Senfsamen. Von Boutron und Frémy. 230
XXXVIII. Ueber das flüchtige Senföl. Von Robiquet und Bussy. 232
XXXIX. Ueber Spiräïn, den gelben Farbstoff der Blumen von Spiraea ulmaria. Von C. Löwig und S. Weidmann. . 236
XL. Ueber die Pimarinsäure, Pyromarinsäure und Azomarinsäure. Von Laurent. 241

Digitized by Google

Seite
XLI. Bemerkung über die Chlorschwefelsäure. Von V. Regnault. 243
XLII. Ueber die Humussäure. Von Mulder. 244
XLIII. Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aloëharz. Von Boutin. 247
XLIV. Ueber die vegetabilischen Alkalien. Von Bouchardat. . 247
XLV. Ueber die menschliche Hirnsubstanz. 249
XLVI. Bereitung des Baryums, Strontiums und Calciums. Von Prof. Hare zu Philadelphia 249
XLVII. Mittel, um auf nassem Wege metallisches Eisen zu erhalten Von Capitaine. 250
XLVIII. Ueber Jod im Leberthrane. 251
XLIX. Jodhaltige Quelle in Amerika. 252
L. Ueber eine neue Quelle von entzündlichem Gase bei Saint-Denis. 252
LI. Notiz über die Entdeckung des Waschgoldes am Ural. Von G. v. Helmersen. 253
Literarische Nachweisungen. 256

Fünftes Heft.

LII. Ueber Caseïn und Caseate. Von J. Franz Simon. . . 257
LIII. Ueber die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols und des Holzgeistes, so wie über mehrere Puncte der Aethertheorie. Von V. Regnault, Bergingenieur. (Schluss.) 264
LIV. Auszug aus dem Bericht des Herrn Dumas über die vorstehende Abhandlung des Herrn Regnault. 293
LV. Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w. . 302
XIV. Ueber die Essigsäure und die Chloressigsäure. Von Dumas. 302
XV. Ueber die Zersetzung organischer Substanzen durch die Baryterde. Von Pelouze und Millon. . . . 305
XVI. Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Kohlenwasserstoffgas aus den essigsauren Salzen. Von Dumas. . 310
LVI. Ueber das Terpentin-Oel und den künstlichen Campher. Von Soubeiran und Capitaine. 312
LVII. Einige Versuche über die Wirkung der Flussspathsäure auf Alkohol und Terpentinöl. Von H. Reinsch. . . . 314
LVIII. Ueber den Alkohol von der Bereitung des knallsauren Quecksilberoxydes. 317
Berichtigung.

Sechstes und siebentes Heft.

LIX. Untersuchungen über den Indigo. Von Otto Linné Erdmann.
Erste Abhandlung. Zusammensetzung des Indigblau. Producte, welche durch die Einwirkung von Chlor und Brom auf dasselbe entstehen. Verhalten dieser Producte gegen die fixen Alkalien. 321
LX. Ueber die Nitrobenzinsäure. Von G. J. Mulder. . . 362
LXI. Untersuchung der Mineralquelle zu Gleissen. Von Dr. J. Franz Simon. 376
LXII. Untersuchung des Badeschlammes zu Gleissen und einer Alaunrohlauge. Von Dr. J. F. Simon. 386
LXIII. Ueber die mannigfachen Hindernisse, welche bei Anwendung des Phosphors als eudiometrisches Mittel zu beachten sind. Von Dr. Vogel jun., Assistenten beim chem. Laborator. der K. Akademie der Wissensch. zu München. . . 394

Digitized by Google

Seite

LXIV. Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak. Von H. Rose. 402

LXV. Ueber eine neue Verbindung von Kaliumeisencyanür und Quecksilbercyanid. Von Robert Kane. 405

LXVI. Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und andern Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden. Von Dr. C. Schafhäutl zu München. (Fortsetzung.) . . 408

LXVII. Ueber das Doppelt-Schwefeläthyl. Von Pyrame Morin. 417

LXVIII. Ueber die Einwirkung des Chlorätherins auf Schwefelkalium. Von Carl Löwig und Salomon Weidmann.

1) Verhalten des Chlorätherins zu Einfach-Schwefelkalium. 426

2) Verhalten des Chlorätherins zu Dreifach-Schwefelkalium. 428

3) Verhalten des Chlorätherins zu Fünffach-Schwefelkalium. 430

4) Verhalten des Doppelt-Schwefeläthers zu Chlor und Brom. 432

5) Verhalten des Chlorätherins zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium. 433

LXIX. Zur Geschichte der Weinsteinsäure. Von E. Soubeiran und H. Capitaine. 435

LXX. Ueber das Terpentinöl. Von Deville. 442

LXXI. Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Chlornickel-Ammoniaks und Jodnickel-Ammoniaks. Von O. L. Erdmann. 444

LXXII. Ueber das Vorkommen des Fluors im thierischen Körper. 446

LXXIII. Fällung des Goldes durch Ameisensäure und Eisenvitriol. 447

Literarische Nachweisungen. 448

Literatur. 448

Achtes Heft.

LXXIV. Ueber den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung. Von Mitscherlich. . . 449

LXXV. Ueber einige neue Mineralien des Urals. Von Gustav Rose.

I. Der Perowskit, eine neue Mineralspecies. . . . 459

II. Der Pyrrhit, ein neues Mineral. 460

III. Der Hydratgillit, ein neues Mineral. . . . 461

IV. Barsowit, eine neue Mineralgattung. 463

V. Ueber den Chrysoberyll vom Ural. 465

VI. Der Tschewkinit, eine neue Mineralgattung. . . 465

VII. Der Uranotantal, eine neue Mineralgattung. . . 468

LXXVI. Beiträge zur mineralogischen Kenntniss des Teutoburger Waldes und des Wesergebirges. Von Rudolph Brandes und Wilhelm Brandes. 469

LXXVII. Chemische Untersuchung einiger Braunkohlenarten und technische Versuche mit denselben. Von H. Reinsch. . 478

LXXVIII. Ueber das Vorkommen von Jod in den Producten des Brandes einer Steinkohlengrube. Von Bussy. . . . 495

LXXIX. Ueber den Einfluss der Pflanzen auf den Boden. Von Heinrich Braconnot. 498

LXXX. Ueber die Zusammensetzung des Elemiharzes. Von H. Hess. 508

LXXXI. Ueber das Brucin. Von Dr. W. E. Fuss zu Schönebek. 510

Literarische Nachweisungen.

Inhalt und Titel des 19. Bandes.

Digitized by Google

I.

Ueber die Zusammensetzung des Jodstickstoffes.

Von
R. F. MARCHAND.

Vor einiger Zeit hat Hr. Millon *) sich bemüht, zu zeigen, dass die detonirenden Stickstoffverbindungen des Chlors, Broms, Jods u. s. w. Wasserstoff enthielten und nicht, wie man bisher glaubte, aus 2 einfachen Elementen beständen. Die Beweise, welche Hr. Millon anführt, sind nur indirect. Es war ihm nicht möglich, die Analyse auf eine überzeugende Weise auszuführen. Bei einer allgemeinen Untersuchung über detonirende Körper musste ich natürlich auch auf diese interessanten Verbindungen geführt werden. Ich begann damit, das Knallgold zu untersuchen. Die Gefährlichkeit dieses Präparates setzt indessen in jedem Augenblicke das Leben des Experimentators in Gefahr, und man ist mindestens oft durch die Gemüthsaufregung, in der man sich nothwendig dabei befindet, in seinem Urtheile etwas befangen. Dieses, verbunden mit den Schwierigkeiten, welche sich bei der Analyse des Knallgoldes darbieten, hat mich veranlasst, diesen Theil der Untersuchung wenigstens für jetzt aufzugeben. Genug, dass ich mich davon mit der vollkommensten Sicherheit überzeugt habe, dass, wie es auch Dumas angiebt, das Knallgold Wasserstoff enthält; ob auch Sauerstoff, wage ich für den Augenblick nicht zu entscheiden.

Alle Hypothesen über diesen Gegenstand sind vag, da das Experiment so wenig Hülfsmittel zu ihren Bestätigungen darbietet. Ich werde später diesen Gegenstand weiter verfolgen,

*) Journ. Bd. 17, S. 1.

Digitized by Google

und zwar, indem ich mich des Knallplatins bedienen werde. Diese Verbindung ist bekanntlich weniger gefahrvoll und vermuthlich dem Goldpräparate völlig entsprechend.

Schon die Bereitung des Knallgoldes stimmt völlig mit der überein, welche die einfachste des Jodstickstoffes ist. Die Aehnlichkeit zwischen beiden Körpern in ihren physikalischen Eigenschaften ist frappant, weshalb sollten wir sie nicht auch in ihrer chemischen Zusammensetzung vermuthen?

Es war eine Hauptfrage, ob die detonirenden Stickstoffverbindungen Wasserstoff und vielleicht auch Sauerstoff enthielten; eine Frage, welche nicht allein diese Verbindungen speciell betraf, sondern auch die ganze chemische Theorie interessiren musste. Wärme- und Lichtentwickelung sind das Product chemischer *Verbindungen*; wo finden wir sie als Reactionen einfacher chemischer *Zerlegungen?* Wir sehen überall, wo eine chemische Zerlegung zu Stande kommt, dass sie durch Verwandtschaft hervorgebracht oder wenigstens begünstigt wird. Diese beiden Grundsätze werden durch die Zerlegung des Chlorstickstoffes u. s. w. angegriffen. Wenn auch gegen den letzten dieser Grundsätze die Contacterscheinung gleichfalls zu streiten scheint, so müssen wir doch bei der Anwendung dieser letzteren sehr vorsichtig sein und sie gleichsam nur als *Refugium ultimum* betrachten, wo wir aller andern Erklärungsweisen entbehren. Aus der Lichterscheinung, mit der die Zerlegung des Jodstickstoffes verbunden ist, aus dieser Zerlegung selbst durch die leiseste mechanische Einwirkung dürfen wir schliessen, dass nicht nur dabei eine Trennung der Elemente stattfindet, sondern vielmehr auch eine Vereinigung derselben, und zwar eine Umsetzung der in der Verbindung enthaltenen. Ich habe mich vielfach bemüht, das Wesen der Zerlegung so wie das der Producte unmittelbar zu bestimmen, ferner nicht allein die darin enthaltenen Elemente, sondern auch ihre Anzahl kennen zu lernen. Wenn zwar dieser Zweck nicht völlig erreicht worden ist, so werden meine Versuche doch dazu dienen können, die Ansicht von Millon wenigstens in gewisser Beziehung zu bestätigen und somit eine Lücke auszufüllen, welche wir in der chemischen Theorie so lange dulden mussten.

Der Jodstickstoff, den ich zu meinen Versuchen anwendete, war auf verschiedene Weise bereitet worden; die vor-

Digitized by Google

theilhafteste und zugleich die bequemste, glaube ich, ist die von Mitscherlich angegebene; sie besteht bekanntlich in der Auflösung des Jods in Königswasser und Fällung durch Ammoniak. Wird das Präparat vollkommen gut ausgewaschen, sorgfältig getrocknet und gegen den Einfluss des Lichtes bewahrt, so kann man es lange Zeit erhalten, ohne dass es sich zersetzt.

Millon's Verfahren, die Substanz in einer Atmosphäre von Ammoniak aufzubewahren, ist gut, kann aber nicht angewendet werden, wenn es darauf ankommt, die Zusammensetzung derselben zu bestimmen. Um zu entscheiden, ob Wasserstoff und wie viel davon zur Constitution des Jodstickstoffes gehöre, war es am natürlichsten, das Verfahren der organischen Analyse anzuwenden. Statt des Kupferoxydes nahm ich chromsaures Bleioxyd, in der Hoffnung, einen möglichen Fehler durch Jodkupfer zu umgehen. Ebenso schien mir das Bleisalz wegen der Leichtigkeit, die hygroskopische Feuchtigkeit vollständig daraus austreiben zu können, den Vorzug zu verdienen. Die Natur des Versuches erlaubt es nicht, ihn quantitativ anzustellen, und ich verfuhr deshalb auf folgende Weise:

Noch ganz feuchter Jodstickstoff, mit der möglichsten Vorsicht ausgewaschen, wurde mit chromsaurem Bleioxyd sehr vorsichtig zusammengerieben. Die Menge betrug ungefähr 0,100 Grm. Während des Zusammenreibens wurde indessen das Gemenge trocken und es erfolgte eine Detonation. Ich wendete nun nicht nur das Jodpräparat, sondern auch das Bleisalz feucht an, vermischte sie mit möglichster Vorsicht, indem ich dafür sorgte, dass es nie trocken wurde. Als die Mischung innig genug zu sein schien, brachte ich sie noch feucht in eine Liebig'sche Verbrennungsröhre, brach deren Spitze ab, umgab sie mit warmem Sand und zog nun bei einer Temperatur von 40° trockene Luft hindurch. Nachdem dieses ungefähr 8 Stunden gewährt hatte, glaubte ich überzeugt zu sein, alles Wasser aus dem Apparate entfernt zu haben; indessen zeigte ein einfacher Versuch, dass diess nicht der Fall war, denn ein Glasröhrchen, durch welches die Luft strömen musste und welches durch Aether abgekühlt wurde, zeigte einen deutlichen Wasserbeschlag. Noch 12 Stunden musste das Durchleiten der Luft mittelst eines Aspirators fortgesetzt werden und nun war keine Feuchtigkeit mehr zu entdecken. Die Röhre wurde jetzt zu-

Digitized by Google

geschmolzen, vorn eine Chlorcalciumröhre angebracht und das Gemenge sehr langsam und vorsichtig erhitzt, die Temperatur wurde nach und nach bis zum Glühen gesteigert, ohne dass ein gefährlicher Vorfall sich ereignet hätte. Dabei erhielt ich in dem Chlorcalciumröhrchen freilich eine Gewichtszunahme, wenn gleich eine höchst unbedeutende.

Wenn diess einerseits beweisen könnte, dass das Gemenge wirklich völlig ausgetrocknet war, so kann man andererseits diese Gewichtszunahme wieder auf noch zurückbleibende Feuchtigkeit schieben wollen. Man sieht also, der directe Versuch ist nicht nur schwierig auszuführen, sondern auch undankbar. Das Resultat ist ein zweifelhaftes und noch dazu ein mit Gefahr erkauftes.

Es blieb also kein anderer Weg als der indirecte. Jodstickstoff, auf die angegebene Weise bereitet und vollkommen ausgewaschen, wurde noch feucht auf einer Porcellanplatte in das Vacuum über Schwefelsäure gebracht. Er wurde dort vollständig getrocknet, mit Vorsicht daraus entfernt und unter eine sehr grosse, vollkommen trockene Glasglocke gebracht, welche indessen nicht fest auf dem Tische aufstehen durfte. In diesem Zustande ist der Jodstickstoff so sehr zur Zersetzung geneigt, dass oft schon die blosse Erschütterung seiner Unterlage hinreicht, ihn detoniren zu lassen. Man muss deshalb schon bei dem Einströmen der Luft in das Vacuum, bei dem Abnehmen der Glocke, bei dem Transport, die allerhöchste Vorsicht anwenden, wenn man nicht das Präparat verlieren und sich selbst der grössten Gefahr aussetzen will. Auch muss man die Glocke, mit der man die Verbindung bedeckt und unter der man sie detoniren lässt, *sehr gross* wählen, denn sonst ist eine heftige Zertrümmerung derselben fast unvermeidlich. Dass man sich selbst mindestens durch eine Drahtmaske schützen muss, braucht kaum erwähnt zu werden.

Nachdem ich alle diese Vorsichtsmaasregeln getroffen hatte, liess ich ungefähr 50 Milligrm. detoniren, bedeckte mit derselben Glocke, deren innere Seite sich mit den Producten der Detonation ausgekleidet hatte, eine neue Quantität und wiederholte den Versuch. Nachdem ich auf diese Weise mir verhältnissmässig viel davon verschafft hatte, schritt ich zur Untersuchung derselben. Sie enthielten so unzweifelhafte Spuren von jodwasserstoffsaurem Ammoniak, dass ich dadurch auf das

Digitized by Google

Vollständigste von der Anwesenheit des Wasserstoffes überzeugt worden bin.

Ich enthalte mich eines jeden Schlusses hinsichtlich der Formel dieser Verbindung. Die Analyse gewährt, wie gesagt, keinen Anhalt, die Zersetzungsproducte sind nicht einfach genug und schwierig vollständig aufzusammeln, so dass wir uns rein darauf beschränkt sehen, analoge Verbindungen aufzusuchen, um aus diesen Rückschlüsse zu machen. Wenn gleich das Knallplatin in seiner Bereitung von den übrigen detonirenden Stickstoffverbindungen abweicht, so ist dennoch vielleicht gerade aus dieser Verbindung die grösste Aufklärung darüber zu hoffen. Ich werde später meine Versuche hierüber fortsetzen. Ich füge nur noch hinzu, dass die andern von Millon entdeckten Verbindungen von Brom und Cyan sich mit Leichtigkeit aus dem Chlorstickstoffe nach seiner Art darstellen lassen, was nicht gelingt, wenn man das Verfahren wie bei dem Jod- und Chlorstickstoffe anwenden will. Die Detonation des Bromstickstoffes ist ausserordentlich heftig und die des Cyanstickstoffes scheint aus sehr begreiflichen Gründen die allerfurchtbarste zu sein.

Die Formel $J_2N_2H_4$ hat übrigens so viel Wahrscheinlichkeit, dass wir die gewöhnliche, J_3N, aus den Lehrbüchern dadurch werden verbannt sehen.

Berechnet man $J_2N_2H_4$ auf 100, so erhält man:

J	=	1579,50	=	88,66
N	=	177,08	=	9,94
H	=	24,96	=	1,40
		1781,54	=	100,00.

Man sieht, wie gering die Menge des Wasserstoffes darin nur ist. Man darf sich daher nicht wundern, wenn es nicht möglich ist, seine Menge mit Sicherheit nachzuweisen.

Digitized by Google

II.

Neue Untersuchungen über die Ammoniakverbindungen.

Von

AMAND BINEAU.

(Ann. de Chim. et de Phys. März 1839. p. 251.)

Verbindungen der Cyanchlorüre mit Ammoniak.

Die Cyanchlorüre zeigen eines der merkwürdigsten Beispiele von isomeren Substanzen. Die Analyse weist bei ihnen nicht nur die Identität der Elementarzusammensetzung, welche die Isomerie ausmacht, nach, sondern ausserdem führt auch die Art, wie sie sich bilden und sich verhalten, auf die Annahme einer gleichen Identität in der Verbindungsart ihrer Elemente. In beiden Verbindungen betrachtet man in der That den Kohlenstoff und Stickstoff als zu Cyan vereinigt, und das Cyan so, als spiele es die Rolle eines einfachen Körpers gegen das Chlor. Die Aehnlichkeit der Umstände, unter welchen sie sich erzeugen, ihre häufig gleichzeitig stattfindende Bildung vermehren noch das Interesse, welches sich an ihre Isomerie knüpft. Da man übrigens, obgleich man die der Bildung jedes von ihnen günstigsten Einflüsse zu unterscheiden weiss, noch nicht dahin gelangt ist, die Ursachen davon zu würdigen, kann keine Aufklärung über die Unähnlichkeit ihrer Molecülärconstitution bis jetzt aus ihrer Bereitungsart sich herleiten lassen.

Die Untersuchung der Resultate ihrer Zersetzung durch die alkalischen Oxyde wirft bereits einiges Licht auf diese Frage und veranlasst in dem Molecüle des festen Chlorürs eine grössere Anzahl von Elementarmolecülen als in dem des gasförmigen Chlorürs anzunehmen. Dieser Schluss, welchem die vergleichende Betrachtung der Flüchtigkeit der beiden Chlorüre zur Stütze dient, wird, zum Wenigsten in dem allgemeinen Sinne, in welchem ich ihn ausdrücke, durch die Bestimmung ihrer Dichtigkeit in Gasform bestätigt. Diese Beziehungen enthüllen zugleich einen offenbaren Widerspruch; denn da einerseits die Dichtigkeit des Dampfes des von Natur festen Chlorcyans das Dreifache von der des gasförmigen Chlorürs ist, scheint diess anzuzeigen, dass in dem Molecül des erstern 3mal so viel als in dem Molecüle des zweiten vorhanden ist, und da anderer-

Digitized by Google

seits diese Chlorüre bei gleichen Gewichten, wenn man sie durch Alkalien zersetzt, das eine 2 Aequivalente Cyanursäure, das andere 3 Aeq. Cyansäure erzeugt, so sollte man glauben, indem man sich einzig und allein auf diese Resultate stützt, dass das Molecül des festen Chlorürs blos anderthalbmal so viel wiegen müsste als das des gasförmigen Chlorürs.

Beim Vorhandensein dieser verschiedenartigen Thatsachen dürfte man hoffen, einige nützliche Erläuterungen hinsichtlich dieses interessanten Punctes im Gebiete der Isomerie zu erhalten, wenn es gelänge, den Cyanchlorüren analoge Verbindungen eingehen zu lassen, womit man die Zusammensetzung vergleichen könnte. Dieser Beweggrund hat mich hauptsächlich bestimmt, mich mit den Zusammensetzungen zu beschäftigen, die sie mit dem Ammoniak bilden.

Chlorcyan-Ammoniak. Schon in einer frühern Abhandlung habe ich unter dem Namen Chlorcyanammoniak die Verbindung des Ammoniaks mit dem gasförmigen Chlorcyan bezeichnet. Ich habe die hervorstechendsten Eigenschaften dieses Salzes so wie die Resultate seiner Synthese gezeigt. Ich erwähne diess blos, um an seine Zusammensetzung zu erinnern, welche durch die Formel $Cl.C\,N,\,N_2\,H_6$ dargestellt wird, und um die Resultate einiger neuen Beobachtungen anzuführen.

Die Formel des Chlorcyan-Ammoniaks zeigt, dass es die Elemente in solchen Verhältnissen enthält, um in Berührung mit Wasser neutrales chlorwasserstoffsaures so wie neutrales cyansaures Ammoniak zu bilden. Dessenungeachtet findet diese Reaction selbst in der Wärme nicht statt. Das Chlorcyanammoniak zeigt bei seiner Behandlung mit kaltem oder siedendem Wasser weder die Reactionen des cyansauren Ammoniaks, noch die des Harnstoffes, und die Abdampfung der Flüssigkeit giebt eine weisse krystallinische Masse, welche, wie das ursprüngliche Salz, durch die Wirkung der Hitze ein gelbes feuerbeständiges und bei beginnender Rothglühhitze unzersetzbares Product giebt.

Das Chlorcyan wird aus seiner Verbindung mit Ammoniak durch trocknes Chlorwasserstoffgas nicht abgeschieden. Wässerige Chlorwasserstoffsäure, auf Chlorcyan-Ammoniak gebracht, erzeugt darin keine Gasentwickelung. Schwefelsäure löst es schnell unter Entwickelung von kohlensäurefreiem Chlorwasser-

Digitized by Google

stoffgas auf. Salpetersäure bewirkt allmählig die Auflösung desselben unter Erzeugung von Kohlensäure, Chlorwasserstoffgas, ein wenig Chlor und Dampf von salpetriger Säure. Kali scheidet Ammoniak davon ab. Uebrigens ist es ziemlich schwierig, dieses Salz genauer zu studiren, so lange man für das gasförmige Chlorcyan keine bequemeren Bereitungsarten hat als die bis jetzt beschriebenen.

Ich will noch bemerken, dass die Lakmusfarbe sehr merklich durch das Chlorcyan-Ammoniak geröthet wird.

Der gelbe Rückstand, welchen man beim Glühen dieser Verbindung erhält, besitzt, wie ich bemerkt habe, Charaktere, welche nur dem Mellon unter allen bekannten Körpern angehören. Um jeden Zweifel über seine Natur zu entfernen und gemäss dem Rathe, welchen mir Thénard gab, bereitete ich eine hinreichende Menge dieses Productes, um eine Analyse damit anzustellen. Ich erkannte gleich anfangs, dass er nach dem starken Erhitzen keine Spur von Chlor enthält, folglich kann er nichts anderes als Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff enthalten. Nun gab er beim Verbrennen mit Kupferoxyd blos eine unbedeutende Menge Wasser und ausserdem ein gasförmiges Product, von dem die Kohlensäure merklich $\frac{3}{5}$ ausmachte, während das Uebrige Stickstoff war. Diess ist daher nothwendig ein Stickstoffkohlenstoff, der C_3N_2 ($C=38{,}2$) zur Formel hat, d. h. die von Liebig mit dem Namen Mellon bezeichnete Substanz.

Parachlorcyan-Ammoniak. In Ermangelung einer besseren Bezeichnung will ich die aus Ammoniak und Chlorcyan bestehende feste Verbindung auf diese Weise benennen.

Um es zu erzeugen, reicht es hin, sehr fein zertheiltes Chlorcyan in trocknes Ammoniakgas zu bringen. Wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, so sättigt sich das Chlorcyan mit dem Ammoniakgas nach 24stündiger Berührung. Es ist unerlässlich, bei dieser Operation alle Erhöhung der Temperatur zu vermeiden, weil Liebig bemerkt hat, dass das Chlorcyan in der Wärme vom Ammoniak zersetzt wird.

Bei meinem ersten synthetischen Versuche fand ich 23—24 Th. Ammoniak in 100 Th. Parachlorcyan-Ammoniak. Da aber das angewandte Chlorcyan nur einmal sublimirt worden war, so war es noch bedeutend unrein. Folgendes sind die bei An-

Digitized by Google

wendung eines durch 3malige Sublimationen gereinigten Chlorcyans.

Um 0,133 Gr. festes Chlorcyan zu sättigen, wurde 1 Vol. Ammoniakgas, welches 195 Cubikcent. bei einem Drucke von 0,746 M. und einer Temperatur von 18° gleich ist, auf 125 Cubikcent. reducirt, bei 20° bei einem Luftdrucke von 0,740 M. gemessen. Das Gewicht der Verbindung betrug 0,181 Gr. Diese Resultate leiten auf folgende Zahlen:

Gefundene Zusammensetzung.

	Dem Gewichte nach.		Nach dem Vol. des absorbirten Ammoniaks.	
Chlorcyan	0,133	73,5	0,133	73,1
Ammoniak	0,048	26,5	0,049	26,9
	0,181	100,0	0,182	100,0.

Berechnete Zusammensetzung.

1 Vol. Dampf von Chlorcyan	($Cl_{1\frac{1}{2}} C_3 N_{1\frac{1}{2}}$)	579,3	73,0
4 - Ammoniakgas	($N_2 H_6$)	214,5	27,0
		793,8	100,0.

Während also die Umwandlung der Chlorcyane in Cyansäure und Cyanursäure auf die Zahl 772 ($Cl_2 . C_4 N_2$) als Aequivalent des gasförmigen Chlorürs und auf 1058 ($Cl_3 . C_6 N_3$) als Aeq. des festen Chlorürs führt, reducirt die Betrachtung der Verhältnisse, nach denen dieselben Chlorüre sich mit Ammoniak vereinigen, diese Werthe auf die Hälfte. Es scheint mir schwierig, nicht einer oder der andern dieser beiden Annahmen beizupflichten, und welche man auch immer annimmt, so muss man begreifen, dass zwischen den Aequivalenten der Chlorcyane und ihrer Dichtigkeit im gasförmigen Zustande keine Uebereinstimmung herrscht. Eine ähnliche Anomalie wurde neulich in der Reihe der Kohlenwasserstoffe angezeigt. Diess sind also Thatsachen, die man zusammenstellen muss. Sie müssen von derselben Ursache abhängen, und in dieser Hinsicht hat Dumas einige Ideen aufgestellt, die hier gleichfalls ihre Anwendung finden würden. (Sitzung der Academie in einem der letztern Monate.)

Wie dem auch sei, so sind die Eigenschaften des Parachlorcyan-Ammoniaks in mehreren Beziehungen denen des Chlorcyan-Ammoniaks gleich. Es ist fest, weiss, geruchlos, ohne sehr bestimmten Geschmack. Es ist fast unlöslich in Wasser,

Digitized by Google

dem es dessenungeachtet die Eigenschaft mittheilt, das salpetersaure Silberoxyd zu trüben. Es röthet die Lakmusfarbe, aber blos nach einer sehr langen Berührung. Flüssige Chlorwasserstoffsäure hat sehr wenig Einfluss auf dasselbe. Schwefelsäure löst es dagegen sogleich unter Entwickelung von reinem Chlorwasserstoffgase auf. Salpetersäure äussert in der Kälte keine augenblickliche Wirkung auf dasselbe; lässt man aber das Salz einige Stunden mit der Säure zusammen, so wandelt es sich in eine Zusammenhäufung von Krystallnadeln von Cyanursäure um. Endlich löst Kali das Parachlorcyan-Ammoniak unter Entwickelung von Ammoniak auf.

Der Luft ausgesetzt, wird dieses Salz nicht feucht und lässt kein Ammoniak entweichen. Eine Wärme von 100—130° scheidet ebenfalls kein Gas mehr davon ab. Wenn man es aber an der Spirituslampe erwärmt, so zersetzt es sich, ohne zu schmelzen, giebt Chlorwasserstoffgas, Salmiak, eine weisse, schmelzbare und von selbst zersetzbare Substanz, Ammoniakgas, welches sich gegen das Ende der Operation entwickelt, und endlich einen gelben die Charaktere des Mellon besitzenden Rückstand. Fast mit Ausnahme der Entwickelung von Chlorwasserstoffgas und Salmiak verhält sich Parachlorcyan-Ammoniak ganz wie das Cyanamid Liebig's.

Flüssiges und festes Bromcyan-Ammoniak.

Bromcyanür und Ammoniak können sich in 2 verschiedenen Verhältnissen vereinigen, woraus eine flüssige und eine feste Verbindung entsteht. Das erste ist ein Salz mit Ueberschuss von Basis. Das zweite scheint die neutrale Bromcyanverbindung zu sein. Um jedoch Benennungen zu vermeiden, welche die Frage zu entscheiden scheinen, will ich zu ihrer Unterscheidung von einander nur die Beiwörter fest und flüssig gebrauchen.

Flüssiges Bromcyan-Ammoniak. Bromcyan, in eine Atmosphäre von Ammoniak gebracht, bemächtigt sich dieses Gases in den ersten Momenten mit einer grossen Lebhaftigkeit. Indessen lässt die Absorption immer mehr nach und ist nach einer nicht allzulangen Zeit vollendet. Wenn sie so vollständig als möglich ist, so sind die Krystalle des Bromcyans verschwunden, um einer farblosen Flüssigkeit Platz zu machen.

Digitized by Google

Um die Zusammensetzung dieser Flüssigkeit zu bestimmen, stellte ich zuerst Versuche an, das Volumen des durch Hitze in Gasform verwandelten Bromcyans mit dem Volumen des absorbirten Ammoniaks zu vergleichen; aber dieses Verfahren gab mir keine übereinstimmenden Resultate, was von einer Veränderung herkam, welche das Bromür durch das erhitzte Quecksilber erleidet. Ich musste daher auf diese Verfahrungsart Verzicht leisten und meine Zuflucht zu directem Wägen nehmen.

I. 0,173 Gr. Bromcyan nahmen beim Sättigen mit Ammoniak um 0,160 Gr. zu.

II. 0,533 Gr. Bromcyan gaben 1,045 Gr. flüssiges Bromcyan-Ammoniak.

Für die Zusammensetzung des flüssigen Bromcyan-Ammoniaks lässt sich daraus ableiten:

2 Vol. Bromcyandampf	Br. C_2N	654,2
12 - Ammoniakgas	$3N_2H_6$	643,4
		1297,6.

Oder:

	Ber.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Bromcyan	50,4	52,0	51,0
Ammoniak	49,6	48,0	49,0
	100,0	100,0	100,0.

Das flüssige Bromcyan-Ammoniak ist farblos und stösst einen starken Ammoniakgeruch aus; denn kaum hat in der That der Zutritt der Luft stattgefunden, so wird es unter Verlust eines grossen Theiles seiner Base zerstört. Unter dem Einflusse einer sehr geringen Temperaturerhöhung erfolgt diese Zersetzung mit Aufbrausen. Bei der blossen Wärme der Hand erzeugt die Entwickelung von Ammoniak ein wirkliches Aufwallen. In allen Fällen wandelt sich die Flüssigkeit in folgende Verbindung um *).

Festes Bromcyan-Ammoniak. Dieses Salz bildet sich 1) bei der Absorption des Ammoniaks durch Bromcyan. Um es

*) Die Leichtigkeit, mit der sich Ammoniak von dem mit diesem Alkali gesättigten Bromcyan abscheidet, erklärt den Ammoniakverlust, welchen man in den Resultaten der Synthese der Verbindung bemerkt. Der Fehler, welcher daraus entstand, trat, wie diess auch sein musste, um so mehr hervor, als eine geringere Menge Substanz angewandt wurde.

Digitized by Google

rein zu erhalten, ist das sicherste Mittel, Bromcyan ganz oder zum Theil durch seine Verbindung mit Ammoniak flüssig werden zu lassen, nachher den Ueberschuss des Ammoniaks vermittelst einer gelinden Wärme auszutreiben.

Wird das feste Bromcyan-Ammoniak blos durch Aussetzen des flüssigen Bromcyan-Ammoniaks an der Luft bereitet, so zeigt es sich in Gestalt farbloser Nadeln. Es ist weiss und pulverig, wenn die Ammoniakentwickelung unter Aufbrausen erfolgt ist. Es hat keinen Geruch. Sein Geschmack, wie der des Chlorcyan-Ammoniaks, ist äusserst scharf. Ammoniakgas wandelt es nach und nach in flüssiges Bromcyan-Ammoniak um. Die Luft bewirkt keine merkliche Veränderung.

Wasser löst es leicht auf. Die Auflösung fällt salpetersaures Silberoxyd in käsigen Flocken von gelblich-weisser Farbe, welche in Ammoniak löslich, in Salpetersäure unlöslich sind. Giesst man diese Säure in Bromcyan-Ammoniak oder in seine Auflösung, so entwickelt sich darin freies Brom. Schwefelsäure entwickelt festes Salz, zugleich auch Dämpfe von Brom und Bromwasserstoffgas. Flüssige Chlorwasserstoffsäure löst es unter Gasentwickelung auf.

Das Bromcyan-Ammoniak geht nicht in Bromwasserstoff-Ammoniak und in Cyan-Ammoniak beim Auflösen in Wasser über. Die abgedampfte Flüssigkeit giebt Krystalle, deren Zersetzung bei Rothglühhitze ein gelbes Product von demselben Aussehen lässt wie der Rückstand von der Calcination des trocknen Salzes.

Unter der beginnenden Rothglühhitze schmilzt das Bromcyan-Ammoniak, siedet und entwickelt Ammoniak. Nachher sublimirt sich Bromwasserstoff-Ammoniak. Steigert man darauf die Wärme bis zur Rothglühhitze, so bleibt nur eine gelbe Substanz von derselben Farbe zurück, wie der Rückstand von dem Calciniren des Schwefelcyans, welche sich bei derselben Temperatur zersetzt und dieselben Producte giebt. Es ist daher Mellon. Es findet daher, wie sich erwarten lässt, eine vollkommene Analogie zwischen dem Chlorcyan-Ammoniak und Bromcyan-Ammoniak in der Art ihrer Zersetzung durch Feuer statt. Diese Analogie findet sich übrigens in ihrer Zusammensetzung wieder.

Das feste Bromcyan-Ammoniak besteht aus:

Digitized by Google

2 Vol. Bromcyandampf	$Br. C_2N$	=	654,2
4 Vol. Ammoniakgas	N_2H_6	=	214,5
			868,7.

Oder:

	Ber.	Gefunden. I.	Gefunden. II.
Bromcyan	75,3	75,0	75,2
Ammoniak	24,7	25,0	24,8
	100,0	100,0	100,0.

In der That gaben beim ersten Versuche 0,634 Bromcyan 0,845 festes Bromcyan-Ammoniak, und in einem zweiten erzeugten 0,533 Bromcyan 0,710 von demselben Salze.

Neutrales Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

Bekanntlich vereinigen sich Schwefelwasserstoffgas und Ammoniakgas ohne Zwischenkunft des Wassers zu gleichen Volumen, dergestalt dass selbst bei einem Ueberschusse von Ammoniakgas man nur ein saures Salz erhalten kann. Selenwasserstoffsäure verhält sich jedoch verschieden und bildet mit dem trocknen Ammoniak bald ein neutrales, bald ein saures Salz, je nachdem Ammoniak oder Säure vorherrscht. Da sich das Bromcyan-Ammoniak bei einer Wärme zersetzt, welche zuweilen die atmosphärische Luft hat und alsdann schnell $\frac{2}{3}$ seiner Basis abgiebt, so glaubte ich, dass der Einfluss einer niedrigeren Temperatur gestatten würde, die neutrale Verbindung von Ammoniak und Schwefelwasserstoffsäure darzustellen. Der Versuch bestätigte den Schluss; denn das Salz bildete sich in einem Gemenge von Eis und Kochsalz.

Ich konnte seine Zusammensetzung leicht bestimmen, indem ich in eine graduirte Röhre ein bekanntes Volumen von Schwefelwasserstoffsäure und ein mehr als doppeltes Volumen auf gleiche Weise bestimmten Ammoniakgases eintreten liess, die Röhre mit einem Frostgemenge umgab und das nicht condensirte Gas maass. Diese Operation erfordert einige Vorsichtsmaassregeln, welche übrigens zu leicht zu begreifen sind, als dass ich bei ihnen verweilen sollte.

Folgendes sind die erhaltenen Resultate:

Angewandtes Schwefelwasserstoffgas	6,7 Cubc.	bei 10°.
Angewandtes Ammoniakgas	14,8 —	

Digitized by Google

Ammoniakgas im Ueberschusse	1,1 Cubc.	bei ungefähr 18°
entsprechend	1,2 —	bei 10°.

Hieraus lässt sich folgende Zusammensetzung des gebildeten Salzes ableiten:

	Volumen.
Schwefelwasserstoffsäure	6,7
Ammoniak	13,6,

d. h. Ammoniak mit einem fast um die Hälfte geringern Volumen Schwefelwasserstoffgas verbunden.

Folglich giebt es 2 wasserfreie Schwefelwasserstoff-Ammoniakverbindungen, eben so wie es 2 Selenwasserstoff-Ammoniakverbindungen giebt. Das eine besteht aus gleichen Volumen der beiden gasförmigen Bestandtheile und enthält 2 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Basis. Dieses bildet sich immer bei der gewöhnlichen Temperatur, welche Mengen Ammoniak und Schwefelwasserstoffgas auch immer zusammengebracht werden. Seine Formel ist $2S H_2$, $N_2 H_6$. Das andere enthält gleiche Aequivalente Säure und Alkali und hat zur Formel $S H_2$, $N_2 H_6$. Die Anwendung einer hinreichenden Menge Ammoniakgas erzeugt dieses letztere, wenn die Temperatur sehr niedrig ist und z. B. — 18° beträgt.

Das neutrale Schwefelwasserstoff-Ammoniak reagirt nothwendig sehr alkalisch gegen das Reactionspapier. Es ist nur bei starker Kälte constant. Sobald man es aus dem Frostgemenge, in dem es sich gebildet hat, bringt, verliert es die Hälfte seines Ammoniaks und wird gewöhnliches Schwefelwasserstoff-Ammoniak. Es hat fast dasselbe Aussehen wie das Doppeltschwefelwasserstoff-Ammoniak.

Cyanwasserstoff-Ammoniak.

Da die von mir angestellten Versuche, um durch die Analyse die Zusammensetzung des Cyanwasserstoff-Ammoniaks festzustellen, wegen seines Mangels an Beständigkeit misslungen waren (*Ann. de Chim. et de Phys. T. LXVII, p. 231.*), so entschloss ich mich, die Synthese anzuwenden, welche mir auch vollkommen gelungen ist.

Zu einer Menge Cyanwasserstoffsäure, welche $5\frac{3}{4}$ Volum. Dampf bei 30° und einem Luftdrucke von 0,580 M. bildete, wurden 7 Vol. Ammoniak zugesetzt, welche bei 0° und einem

Digitized by Google

Luftdrucke von 0,738 M. gemessen und wovon $3\frac{1}{4}$ Vol. nicht absorbirt wurden.

II. Ein Ueberschuss von Ammoniak wurde auf eine Menge Cyanwasserstoff geleitet, welche $42\frac{3}{4}$ Vol. Dampf bei 64° und einem Luftdrucke von 0,678 M. gebildet hatte. Es blieben $2\frac{1}{4}$ Vol. nicht condensirtes Gas zurück. Das Ganze nach Zersetzung des Cyanwasserstoff-Ammoniaks durch festes Kali in der Wärme erhaltene Ammoniak betrug 34 Vol. bei 2° und einem Luftdrucke von 0,741.

III. Der Dampf von Cyanwasserstoff nahm 11 Cubikc. bei 45° und einem Luftdrucke von 0,617 ein. Das zugesetzte Ammoniak nahm 10 Cubikc. bei 3° und einem Luftdrucke von 0,721 M. ein. Der nicht absorbirte Theil des Gases betrug 2,3 Cubikc. bei 3° und einem Luftdrucke von 0,569 M.

Nachdem endlich das Ganze die Temperatur von 52° erhalten hatte, so machten der Dampf des Cyanwasserstoff-Ammoniaks und der Ueberschuss des Ammoniaks zusammen ein Vol. von 24,5 Cubikc. bei einem Luftdrucke von 0,656 M. aus.

Reducirt man alle Gasvolumina auf 0° und einen Luftdruck von 1 M., so erhält man:

	I.	II.	III.
Cyanwasserstoffdampf	3,0	23,4	5,8
Angewandtes Ammoniak	5,2	25,0	7,1
Ammoniak im Ueberschusse	2,4	1,7	1,3
Dampf von Cyanwasserstoff-Ammoniakdampf und Ammoniaküberschuss	—	—	12,4.

Endlich erhält man für die Zusammensetzung des Salzes folgende Zahlen:

	I.	II.	III.
Dampf der Säure	3,0	23,4	5,8
Verbundenes Ammoniak	2,8	23,3	5,8
Dampf des Salzes	—	—	11,1.

Diess setzt es ausser Zweifel, dass das Cyanwasserstoff-Ammoniak aus gleichen Volumen Ammoniak und Dampf der Säure besteht, welche ohne Verdichtung in dem gasförmigen Salze vereinigt sind.

Schwefelarseniges Ammoniak.

Es ist schon die Bemerkung gemacht worden, dass das pulverige Arseniksesquisulfür, in Ammoniak gebracht, eine ge-

Digitized by Google

ringe Menge davon absorbirt, ohne sein Aussehen zu verändern, und an der freien Luft es wieder entweichen lässt. Selbst in dem Zustande der Zertheilung, worin es beim Auflösen in verdünntem Ammoniak und Fällen durch eine Säure erhalten wird, verbindet es sich nur äusserst langsam mit dem Ammoniak, wofern es nur sorgfältig getrocknet war. Gelindes Glühen des schwefelarsenigen Ammoniaks treibt das Ammoniak ganz aus.

0,655 Gr. Operment absorbirten 63 Cubikcent. Ammoniak, welches bei einer Temperatur von 13 — 14° und einem Luftdrucke von 0,75 M. gemessen wurde. Dieses Volumen ist gleich 0,0455 Gr. Beide Körper waren länger als einen Monat zusammengewesen. Das Volumen des Gases hatte sich die letzte Woche nicht vermindert.

Hieraus lässt sich für die Zusammensetzung des schwefelarsenigen Ammoniaks Folgendes ableiten:

					Ber.	Gef.
Arseniksulfür	$S_3 As_2$	=	1544	oder	93,5	93,5
Ammoniak	$N_2 H_6$	=	107	—	6,5	6,5
			1651		100,0	100,0.

Schwefelphosphoriges Ammoniak.

Nachdem ich Schwefel und Phosphor in angemessenen Verhältnissen verbunden hatte, um ein dem Operment entsprechendes Sulfür zu bilden, liess ich versuchsweise Ammoniak auf die Verbindung wirken. Das Gas wurde ausserordentlich langsam absorbirt, vorzüglich zuletzt. Die Dichtigkeit der Schwefelverbindung trug viel dazu bei, die Sättigung zu verzögern. Sie wurde dem Ammoniak nicht weniger als 6 Monate ausgesetzt, nach deren Verlaufe die Absorption beendigt schien.

Das in Verbindung getretene Ammoniak durch Berechnung auf 0° und einen Luftdruck von 0,76 M. reducirt, betrug 335 Cubikcent. Das Sulfür war durch Vereinigung von 0,72 Gr. Schwefel und 0,47 Gr. Phosphor bei einer gelinden Wärme erzeugt worden. Das Salz musste daher enthalten:

Schwefel	0,72	1,19	oder	Schwefel	49,9	82,5
Phosphor	0,47			Phosphor	32,6	
Ammoniak	0,253			Ammoniak	17,5	
	1,443				100,0.	

Digitized by Google

Für die Zusammensetzung eines schwefelphosphorigen Ammoniaks, wofür die Formel S_3P_2, N_2H_6 sein würde, giebt die Theorie folgende Zahlen an.

Schwefel	603,5	995,8 oder	Schwefel	49,86	82,27
Phosphor	392,3		Phosphor	32,41	
Ammoniak	214,5		Ammoniak	17,72	
	1210,3			100,00.	

Das schwefelphosphorige Ammoniak ist fest, gelblich und besitzt einen hepatischen Geschmack. Es wird feucht an der Luft und giebt dann einen Ammoniakgeruch, vorzüglich aber den Geruch des Schwefelwasserstoffes von sich. Bei der Behandlung mit Wasser gab es phosphorsaures Ammoniak und schwefelphosphoriges Schwefelwasserstoff-Ammoniak.

In der Wärme wird es weich, ohne zu schmelzen, und zersetzt sich. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff nebst Schwefelwasserstoff-Ammoniak, es sublimirt sich Schwefelphosphor, und Phosphorstickstoff, als poröse Masse, bildet den Rückstand. Die Producte der Zersetzung des schwefelphosphorigen Ammoniaks haben, wie man sieht, viel Analogie mit denen, welche das Glühen des Chlorphosphor-Ammoniaks giebt.

Wirkung des Ammoniaks auf Schwefelchlorür.

Hr. Rose hat die Verbindung des Ammoniaks mit Schwefelchlorür entdeckt und die Eigenschaften des daraus entstehenden Salzes studirt. Ich beschäftigte mich mit der Untersuchung der Wirkung desselben Alkali's auf das Chlorid, als ich erfuhr, dass Martens und Soubeiran sich ebenfalls demselben Studium gewidmet hatten, weswegen ich meine Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht weiter fortsetzte.

Die von Soubeiran bekannt gemachten merkwürdigen Resultate zeigen, dass das mit Ammoniak gesättigte Schwefelchlorür unter dem Einflusse des Wassers eine Reaction erleidet, ganz ähnlich der durch die Wärme in dem Chlorcyan-Ammoniak entwickelten. Sieht man von dem Theile des Schwefelstickstoffes ab, dessen Zerstörung, wie es scheint, zu vermeiden unmöglich ist, so erhält man einerseits:

$$Cl_6S_3, N_{12}H_{36},$$

welche geben:

$$Cl_6H_6, N_8H_{18} + S_3N_2 + N_4H_{12}.$$

Andererseits:

$$Cl_6.\ C_{12}N_6,\ N_{12}H_{36},$$

welche geben:

$$Cl_6H_6,\ N_6H_{18} + C_{12}N_6.\ N_2 + N_4H_{12}.$$

Die Aehnlichkeit dieser Resultate ist ein neuer Beweisgrund für die Formel $C_{12}N_6.\ N_2$, welche als die rationelle Formel des Mellon betrachtet wird.

Um Chlorcyan-Ammoniak in Mellon umzuwandeln, ist die Wärme vollkommen hinreichend, während das Wasser keine Wirkung giebt. Der Schwefelstickstoff wird dagegen sehr leicht erhalten, wenn man Wasser auf Chlorschwefel-Ammoniak wirken lässt. Die Anwendung von Wärme würde in diesem Falle nicht so angemessen sein. Von diesem Gesichtspuncte aus betrachtet, zeigt sich daher eine grosse Unähnlichkeit, von der sich aber der Grund leicht angeben lässt. Das Schwefelchlorür wird durch Wasser augenblicklich zersetzt. Das Chlorcyan löst sich nur darin auf. Dass Wasser eine weit kräftigere Wirkung auf die Ammoniakverbindung des erstern als auf die des letztern äussert, ist demnach nicht überraschend. Andererseits widersteht das Mellon der Rothglühhitze und der Schwefelstickstoff wird leicht durch Wärme zersetzt. Daraus erklärt sich, warum, während das Glühen des Chlorcyan-Ammoniaks die ganze mögliche Menge Mellon giebt, das des Chlorschwefel-Ammoniaks nur eine sehr geringe Menge Schwefelstickstoff giebt, nebst vielem Stickstoff und vielem Schwefel.

Obwohl Soubeiran nicht angiebt, dass er sie isolirt habe, so hat er doch das Dasein einer Verbindung von Schwefelchlorür und Schwefelstickstoff bemerkt, zu welcher noch Ammoniak hinzutreten kann. Mehrere Gründe lassen mich glauben, dass die Ammoniakverbindungen der Chlorcyane und des Bromcyans, ehe sie sich in Mellon und in Chlorwasserstoff-Ammoniak oder Bromwasserstoff-Ammoniak umwandeln, in der Hitze eine intermediäre Umwandlung erleiden und dabei Verbindungen erzeugen, analog dem Chlorschwefel-Schwefelstickstoff-Ammoniak Soubeiran's.

Die braune Substanz, welche nach Soubeiran aus der Auflösung des Chlorschwefel-Schwefelstickstoffs niederfällt, scheint mir ein sorgfältiges Studium zu verdienen. Bei meinen Versuchen bildete sie sich ebenfalls, zugleich mit viel Schwe-

Digitized by Google

fel, wenn Wasser auf Schwefelchlorid gegossen wird, welches mit einem Strome Ammoniakgas behandelt wurde. Sie löst sich weit reichlicher als der Schwefel in dem Schwefelkohlenstoffe auf und scheidet sich durch freiwillige Verdunstung als glänzende Krystalle von rothbrauner Farbe ab. Die analytischen Resultate, welche sie gab, beweisen, dass Wasserstoff und Stickstoff darin zu gleichen Volumen enthalten sind, und scheinen eine Verbindung aus Schwefel, Wasserstoff und Stickstoff zu gleichen Atomen anzuzeigen *). Nimmt man eine Stickstoffwasserstoffverbindung N H an, so würde die Substanz (welche man auch als Schwefelstickstoff-Ammoniak betrachten kann) ein einfaches Sulfür dieser Stickstoffverbindung sein und vielleicht den Weg zu einer Reihe von Verbindungen von einer ganz neuen Gattung bahnen. Das Versprechen Soubeiran's, den Chlorschwefel-Schwefelstickstoff wieder vorzunehmen, hielt mich ab, meine Beobachtungen über dieses merkwürdige Product seiner Zersetzung durch Wasser zu wiederholen und lässt mich hoffen, dass der Gelehrte, welcher zuerst diese Sustanz kennen lehrte, die wirkliche Natur derselben in's Licht setzen wird.

Wirkung des Ammoniaks auf einige andere Verbindungen.

Unter den Hypothesen, welche man über die Zusammensetzung des Jodammoniaks aufgestellt hat, habe ich derjenigen den Vorzug gegeben, nach welcher sie als ein Salz mit zwei Säuren betrachtet wird, das zur Basis Ammoniak, mit Jodwasserstoffsäure und Jodstickstoff verbunden, hat. Um mich besser in Stand zu setzen, den Grad der Wahrscheinlichkeit dieser Ansicht zu erörtern, versuchte ich Jodstickstoff mit Ammoniak direct zu verbinden. In dieser Absicht und um eine Explosion zu vermeiden, brachte ich den feuchten Jodstickstoff nebst einigen Stücken Kali in eine mit Ammoniak angefüllte Eprouvette. Das Gas wurde sogleich schwach absorbirt; da aber das Wasser nach und nach verdampft, nachher durch Kali wieder ver-

*) Soubeiran sagt, er habe $N_4 + N_2H_6 +$ ungefähr S_7 gefunden. Da nun aber der in Rede stehende Körper zusammen mit freiem Schwefel gefällt wird, dessen Abscheidung viel Schwierigkeit darbietet, so musste er nothwendig einen Ueberschuss davon enthalten. Nimmt man $\frac{1}{7}$ Schwefel weniger an, so erhält man zur Darstellung seiner Zusammensetzung $N_8H_1S_8$.

Digitized by Google

dichtet wurde, nahm es fast sein ursprüngliches Volumen wieder ein. Uebrigens hatte das Jodür seine explodirende Eigenschaft verloren. Folglich hatte es der Einfluss des Ammoniaks verändert.

Laurent reiht bei Anwendung seiner Theorien auf die Constitution der organischen Körper den Anderthalbchlorkohlenstoff unter die Säuren. Es schien mir, dass, wenn die Ansichten Laurent's richtig sind, dieses Chlorür sich mit dem Ammoniak verbinden würde, und ich erwartete wirklich dieses Resultat wegen der Uebereinstimmung der Formeln des Anderthalbchlorkohlenstoffes und der Oxalsäure. Es war aber nicht der Fall. In der Kälte findet zwischen dem Chlorür und dem Ammoniakgas keine Wirkung statt. In der Wärme erfolgt eine Zersetzung, auf die ich nach genauerem Studium derselben zurückkommen will.

Die Versuche, welche ich über die Wirkung begonnen habe, welche der Schwefelkohlenstoff durch das Ammoniak erleidet, zeigten mir, dass auch zwischen ihnen eine gegenseitige, wenigstens theilweise Zersetzung stattfindet.

Das Jodoform verbindet sich nicht mit dem Ammoniak und wirkt in der Kälte durchaus nicht auf dieses Gas. Eben so ist es mit dem Mellon.

Hauptinhalt.

Ehe ich eine grössere Anzahl von Beobachtungen gesammelt habe, will ich mich enthalten, allgemeine Gesetze über die Zusammensetzung der Ammoniakverbindungen mit den nicht oxydirten Körpern aufzusuchen, welche sich dagegen wie Säuren verhalten. Ich will mich daher hier darauf beschränken, die in dieser Abhandlung niedergelegten Resultate kurz zusammenzufassen.

1) Die beiden Chlorcyane, das feste wie das gasförmige, verbinden sich mit Ammoniak. Die Aequivalente dieser Verbindungen, welche sich für sie ableiten lassen, sind halb so gross als die, welche man ihnen anweisen würde, wenn man sich auf die Resultate ihrer Zersetzung durch die alkalischen Oxyde stützte, und sie können den in Gasform aufgefundenen Dichtigkeiten der Chlorüre nicht entsprechen.

2) Das Bromcyan bildet mit dem Ammoniak 2 Salze, ein

Digitized by Google

festes und ziemlich constantes, während das andere flüssig und sehr leicht zersetzbar ist. Letzteres enthält 3mal so viel Basis als das erstere.

3) Das Chlorcyan-Ammoniak, durch Rothglühhitze zersetzt, giebt ein gelbes Product, welches ganz gewiss Mellon ist. Eben so ist es ohne Zweifel mit den Bromcyan-Ammoniakverbindungen und wahrscheinlich auch mit dem Parachlorcyan-Ammoniak. Die Zersetzung dieser Salze, verglichen mit den Chlorschwefel-Ammoniakverbindungen, giebt merkwürdige Uebereinstimmungen.

4) Es ist gezeigt worden, dass das Cyanwasserstoff-Ammoniak aus gleichen Volumen Säure und Basis entsteht, die ohne Verdichtung in dem Dampfe des Salzes vereinigt sind, wenn jedoch das Letztere sich nicht beim Verdampfen zersetzt.

5) Ausser dem wasserfreien Schwefelwasserstoff-Ammoniak, welches sich unter den gewöhnlichen Umständen bildet, ist noch ein anderes und zwar ein neutrales vorhanden, das sich nur bei sehr niedrigen Temperaturen bilden und bestehen kann.

6) Die Arsenik- und Phosphorsesquisulfüre bilden mit dem Ammoniak bestimmte Verbindungen, die übrigens, auch mit Ammoniak gesättigt, einander nicht entsprechen.

7) Endlich widerstreben einige Körper, die man auf den ersten Blick für fähig halten sollte, sich mit Ammoniak zu verbinden, dennoch einer solchen Verbindung. Von dieser Art ist unter andern das Kohlenstoffchlorid.

III.

Chemische Untersuchung einiger Formen des fränkischen Keupergebirges und einiger ihnen aufgelagerter und sie unterteufender Gesteine.

Vom

Freiherrn E. v. BIBRA.

Es ist eine von den meisten Gelehrten anerkannte Thatsache, dass die Chemie der Mineralogie grosse, ja wohl die wesentlichsten Dienste leistet, und es ist erst neulich wieder

Digitized by Google

von einer grossen Autorität ausgesprochen worden, dass die Hauptfrage in der Mineralogie die sei, aus was das Gestein eigentlich bestehe. Haben sich aber auch in diesem Sinne die grössten Meister seit längerer Zeit bemüht, durch wohl durchgeführte Analysen Licht über die chemischen Verhältnisse der Mineralien und mithin über deren eigentliches Wesen zu verbreiten, und sind diese Bemühungen gewiss mit dem besten Erfolge belohnt worden, so hat auf der andern Seite die Geognosie desto grössern Mangel an chemischen Nachweisen. Diese Wissenschaft, welche in jüngerer Zeit der Gegenstand so umfassender und erfolgreicher Studien geworden ist und in welcher besonders die Versteinerungskunde so viele Klarheit verbreitet hat, kann aber gewiss auch in der Chemie eine bessere Stütze finden, als diess bisher geschehen ist, wenn gleich vielleicht nicht in gleichem Grade als die Mineralogie.

Ich bin sehr weit entfernt, die folgende Arbeit als eine solche Stütze gelten lassen zu wollen, aber ich glaube, dass mehrere solche Arbeiten, wenn auch nur in einzelnen zweifelhaften Fällen, zuverlässigere Anhaltspuncte abgeben dürften, als blosse äussere Merkmale, und dass fortgesetzte chemische Untersuchungen über Entstehung und Bildung der verschiedenen Formen sicher einiges Licht verbreiten werden. —

Ich habe mich seit 2 Jahren fast ausschliesslich mit der chemischen Analyse der Formen des Keupers beschäftigt, wie solche in hiesiger Gegend auftreten, und theile in Folgendem die Ergebnisse dieser Untersuchungen mit, nicht, wie ich schon oben ausgesprochen, weil ich sie für besonders interessant halte, sondern als Beitrag zu den, wenn gleich nicht sehr zahlreichen, schon bestehenden Arbeiten in diesem Fache und zur vielleicht nicht unnützlichen Vergleichung ähnlicher, noch folgender Untersuchungen.

Kurzer geognostischer Ueberblick der untersuchten Gebirgsarten.

Eine umständliche und ausführliche Schilderung des Gebirges zu geben, dem die untersuchten Formen angehören, liegt ebensowohl ausser dem Bereiche meiner Kräfte, als es in diesen Blättern am unrechten Orte sein würde, und es wird genügen, mit einigen Worten eine kurze Uebersicht des Gebirges

Digitized by Google

zu geben. Die Lagerungsverhältnisse der Gesteine sollen bei den Ergebnissen der Analysen so viel als möglich bezeichnet werden.

Ich habe die zu untersuchenden Gebirgsarten hauptsächlich vom Steigerwaldgebirge, von dessen westlichem Abhange gegen die Ebene hin, und von dieser selbst entnommen, wobei vorzugsweise Schweinfurt und die Gegend gegen den Schwabenberg hin als Grenze dienten, und habe gefunden, dass die 4 Hauptgruppen, welche beim Keuper gewöhnlich angenommen werden,

a) oberer Keupersandstein,
b) bunte Mergel,
c) Schilfsandstein,
d) salzführende oder dolomitische Keuperlage,

sich hier vielleicht alle nachweisen lassen, wenn auch eine oder die andere dieser Formen verhältnissmässig weniger ausgebildet erscheint.

Im Hauptgebirge des Steigerwaldes beginnen die obern Keupersandsteine, welche, je mehr man sich in östlicher Richtung Bamberg nähert, stets charakteristischer werden. Diesem ebenen Keupersandsteine, der in mannigfachen Formen sichtbar wird und vom conglomeratartigen bis zum höchst feinörnigen wechselt, folgt die zweite Gruppe der Formation, die der bunten Mergel. Am Fusse des Steigerwaldes treten selbige häufig und scharf bezeichnet auf. Eingelagerte Gipsstücke fehlen nicht und verdrängen oft auf grössere Strecken gänzlich die Mergel. Ich habe diese Bildungen beobachtet vom nördlichen Abhange des Gebirges an bei Sand, Westheim, Falkenstein, Traustadt, Vögnitz, Rüdenhausen, Abtschwind, Cartell, und also bis gegen den westlichen verfolgt.

Aber schon am Fusse des Steigerwaldes tritt, die Mergel durchbrechend und an manchen Stellen das Vorgebirge bildend, ein gelblich-grauer fester Sandstein mit kleinen Glimmerblättchen auf, der häufige Calamiten und Equiseten enthält, und den ich keinen Anstand nehme, für den untern Keupersandstein, den Schilfsandstein Jäger's aufzuführen und der mithin die dritte Gruppe bildet. Dieses Gestein findet sich häufig wieder bis gegen Würzburg, so bei Kist, in den mächtigen Steingruben bei Kronungen, Weigoldshausen, ferner bei dem Schlosse Klingenberg bei Wippfeld, bei Röthlein, Grettstadt und sehr vielen

Digitized by Google

andern Orten, wo es überall behufs des Bauens zu Tage gefördert wird.

Dieser untere oder Schilfsandstein führt auch jenes Kohlengebilde, welches nach Walchner ihm eigenthümlich ist. Es ist diess eine kohlige lettige Schicht, an manchen Orten stark mit Schwefelkies gemengt, welche, so viel ich bis jetzt gefunden habe, meist 5″—8″ Mächtigkeit besitzt. Die oberen plattenförmigen Sandsteine dieser dritten Gruppe wechsellagern mit diesem Gebilde. So bei Garstadt, wo ein Durchschnitt behufs des Strassenbaues dieses Verhältniss zeigt, und bei Röthlein, wo bei einer Brunnengrabung ein 4″ mächtiges Lager einer ganz mit Schwefelkies durchdrungenen Kohle gefunden wurde, welches ebenfalls im plattenförmigen untern Keupersandsteine eingelagert war.

vgl. S. 82

Auch bei Kronungen liegt ebenfalls in diesem Sandsteine ein 9″ mächtiges Lager einer kohligen Lettenschicht, welche dieselbe wie jene bei Garstadt ist. Eben so wurde bei einer Brunnengrabung, welche Hr. Sattler in Schweinfurt in einer seiner Fabriken ausführen liess, ein ähnliches Gebilde gefunden. Nachdem 25′ Sand und Geröll durchsunken waren, erschien etwa 10′ plattenförmiger Sandstein, der theilweise selbst etwas kohlenhaltig war und dabei einzelne Lager einer Kohle enthielt, die ganz mit den oben geschilderten übereinstimmt. Diese letzte Kohle, so wie jene von Kronungen, enthielt undeutliche Pflanzenreste.

Die vierte Gruppe des Keupers betreffend, die salzführende Keuperlage, scheint selbige in vollendeter Form in unserm Gebirge zu fehlen. Repräsentirt wird sie aber durch gewisse Absonderungen, welche in ziemlicher Verbreitung dem Muschelkalke aufgelagert sind. So bei den Oertern Dürfeld und Schwebheim. Es sind diess Schichten, die ich früher für Keuperkalk gehalten, die Analyse hat selbige aber als Dolomite bezeichnet. Walchner sagt in seinem unschätzbaren Handbuche der Geognosie, indem er von Dolomiten spricht, welche das Salzgebirge des Keupers ersetzen:

„In Baden und Würtemberg sieht man vorzüglich die in Lothringen unter dem Steinsalze liegenden porösen Dolomite dieser Abtheilung entwickelt, hier aber in einer weit grössern Mächtigkeit, so dass sie an mehreren Orten das ganze Lotha-

Digitized by Google

ringische Salzgebirge zu vertreten scheinen. Es sind diess die Schichten, welche Hr. v. Alberti unter dem Namen poröser Kalkstein als die oberste Lage der Muschelkalkformation Schwabens beschrieben hat. Das Gestein, ein bald sehr fester, bald durch einen beträchtlichen Thongehalt weicher und manchmal selbst zerreiblicher Dolomit, hat eine schmuzige, gelblich-weisse, gelblich-graue, oft auch rauchgraue oder ochergelbe, seltener eine rein rothe Farbe und ist durch die Menge von Poren und grössern Höhlungen ausgezeichnet, die es einschliesst."

Diese Schilderung trifft genau mit den an den bezeichneten Orten vorkommenden Dolomiten überein. Walchner führt ferner an, dass Körner von Thoneisenstein im Gesteine vorhanden und der Dolomit von Heidenfeld, welcher jenem von Dürfeld und Schwebheim sich anschliesst, enthält Absonderungen, welche fast reiner Thoneisenstein sind. Eben so führen diese Dolomite in manchen Schichten ziemlich viele Versteinerungen. Die Hrn. Proff. Bronn und v. Meyer hatten auf mein Ersuchen die freundschaftliche Güte, die ihnen überschickten Reptilienreste für Saurierknochen zu erklären, wie solche in dem untersten Lager des Keupers und im Muschelkalke vorkommen. Eine genauere Bezeichnung konnte vorerst von diesen beiden Gelehrten noch nicht mit Sicherheit gegeben werden, da die ihnen überschickten Exemplare für eine nähere Bestimmung nicht bezeichnend genug waren. Von Conchylien erkannte Hr. Proff. Bronn eine Lyriodonart. Ich habe früher diese fossilen Knochen analysirt und die Analyse in diesen Blättern bekannt gemacht und zugleich dort die Vermuthung ausgesprochen, dass dieselben Säugethieren angehören dürften.

Diess ist ein so offenbarer Fehler gewesen, dass sogar das Verdienst verloren geht, denselben hier einzugestehen und zu widerrufen.

Wenn ich es nun versucht habe, eine skizzirte Schilderung zu entwerfen von dem, *was* in unserm Keupergebirge vorkommt, so werde ich, wie schon gesagt, das *wie* bei den Resultaten der Analysen selbst erwähnen, und es bleibt jetzt blos noch übrig zu sagen, dass das bezeichnete Gebirge vom Muschelkalk unterteuft wird, der durch dasselbe öfter zu Tage geht, und hinter Schweinfurt, wenige Auflagerungen des untern Keupersandsteins abgerechnet, allein herrschend auftritt.

Digitized by Google

Das Liegende das Muschelkalkes selbst ist der bunte Sandstein, der schon bei Kissingen sich mächtig entwickelt und durch die ganze Rhöne zu verfolgen ist, dort, wie bekannt, häufig vom Basalt durchbrochen. Einzelne muldenförmige Lager des Muschelkalkes werden aber auch dort auf dem bunten Sandsteine gefunden.

Verfahren, welches bei der chemischen Untersuchung angewendet wurde.

Da die meisten der analysirten Gesteine vorzugsweise aus Kieselerde, Kalkerde, Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd bestehen, so bemerke ich, um öftere Wiederholungen zu meiden, dass die Trennung dieser Körper stets auf die Weise vollzogen wurde, dass die Gesteine, welche sich nicht gänzlich in Säuren lösten, stets mit einer Mengung von 5 Theilen kohlensaurem Kali und 4 Th. kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen wurden. Das erhaltene geschmolzene Gemenge wurde in warmem Wasser gelöst, mit Chlorwasserstoffsäure vorsichtig übersättigt und durch Abdampfen der Lösung u. s. w. die Kieselerde ausgeschieden.

Thon und Eisenoxyd wurden durch Aetzammoniak zusammen niedergeschlagen, der Niederschlag in Chlorwasserstoffsäure gelöst, durch Kalilauge nach dem bekannten Verfahren getrennt, die Thonerde mit kohlensaurem Ammoniak, das Eisenoxyd mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt.

Die Kalkerde wurde durch kleesaures Ammoniak und die Talkerde durch phosphorsaures Natron oder durch Kochen mit kohlensaurem Kali erhalten.

Die Abscheidung und Bestimmung der Schwefelsäure wurde stets in besondern Versuchen durch Chlorbaryum bewerkstelligt.

Bei der Probe auf Alkali wurden die Gesteine längere Zeit im feinsten gepulverten Zustande mit Säuren digerirt und dann, nachdem die übrigen Bestandtheile, mit Ausnahme der Talkerde, auf die angegebene Art abgeschieden waren, die zurückgebliebene Flüssigkeit zur Trockne verdampft, mit Schwefelsäure behandelt, wieder zur Trockne verdampft, mit kohlensaurem Ammoniak geglüht und dann weiter durch die Behandlung mit essigsaurer Baryterde, Abfiltriren, Glühen und Behandlung mit heissem Wasser das Alkali ausgezogen.

Digitized by Google

Ich habe mich bei diesen Versuchen abermals zu überzeugen Gelegenheit gehabt, dass die Anwendung von brennendem Wasserstoffgas, deren ich früher in diesen Blättern erwähnte, bei der Unterscheidung der Alkalien sehr gute Dienste leistet.

Bei allen Versuchen, wo es nicht besonders angegeben, wurde die Kohlensäure durch Rechnung gefunden. Wurde sie aber direct bestimmt, so geschah es auf die Weise, dass eine abgewogene Menge des Gesteinpulvers in eine Flasche gebracht wurde, die mit einem Korke geschlossen war, durch welchen eine knieförmige Röhre ging, die mit Chlorcalcium und trocknem Papier gefüllt war. Ein in die Flasche vorher gebrachtes und mit Säure gefülltes kleines Gefäss wurde sodann durch Neigung der Flasche umgeworfen und so die Säure mit der zu zersetzenden Substanz in Berührung gebracht. Der Gewichtsverlust, den der vor der Zersetzung gewogene Apparat bei der nach 24 Stunden vorgenommenen Wägung zeigte, gab die Menge der Kohlensäure an, den die Verbindung enthielt, oder wenigstens den, der durch Säuren auszutreiben war.

Der Wassergehalt ward durch Glühen einer gewogenen Menge bestimmt, nachdem man sich näher überzeugt hatte, dass beim Erhitzen keine andern gasförmigen Stoffe entwichen.

Ich habe den Versuch gemacht, die Löslichkeit der Gesteine in Wasser zu bestimmen, indem ich selbige längere Zeit in so fein gepulvertem Zustande, wie sie zu den Analysen angewendet wurden, mit einer bestimmten Menge Wasser in Berührung brachte und dann durch Abfiltriren des Gelösten die Menge des Ungelösten zu bestimmen suchte. Allein fast alle Proben gingen in so fein zertheiltem Zustande durch's Filter, so dass nie die ganze Menge des Ungelösten auf demselben erhalten werden konnte. Ich habe mich daher darauf beschränkt, das Wasser, in welchem das Gestein durch 48 Stunden und in ganzen Stücken gelegen hatte, vorsichtig zu decantiren und auf die Bestandtheile, welche während der Zeit von demselben waren aufgelöst worden, qualitativ zu untersuchen.

Alle untersuchten Stücke waren wenigstens 3 Monate in einem im Winter geheizten Zimmer, in Löschpapier gewickelt, aufbewahrt worden, ehe sie zur Analyse verwendet wurden.

Mit Ausnahme einiger Schichten von geringer Mächtigkeit

Digitized by Google

und der 4 ersten obern Keupersandsteine von Bamberg, wurden die Stücke, welche zur Analyse bestimmt waren, von 3 verschiedenen Stellen des Bruches oder Durchschnittes entnommen, gepulvert, gemengt und von diesem Gemenge erst wieder der zur Untersuchung nöthige Theil gesondert.

Zu allen quantitativen Analysen wurde stets 1 Grm. des Gesteins verwendet und jedesmal das Mittel von 3 Versuchen angegeben, wenn nämlich nicht eine zu grosse Differenz auf einen Arbeitsfehler schliessen liess. In einigen solchen Fällen wurde die Analyse wiederholt.

Auch bei der Bestimmung der specifischen Gewichte wurde jedesmal das Mittel von 3 Versuchen angegeben. Bei den in Wasser veränderlichen Gesteinen wurde die Wägung unter Terpentinöl vorgenommen.

Bei den Löthrohrproben wurden immer ganze Stückchen des Gesteins angewendet.

Ergebnisse der Analysen.

Erste Gruppe.

Oberer Keupersandstein von Bamberg.

Das Gestein ist weisslich-grau und besteht aus Quarzkörnern von verschiedener Grösse, welche jedoch die eines Hanfkornes nicht übersteigen. Diese Körner sind wenig gerundet und liegen in einem kalkigen Bindemittel. Es ist nicht sehr hart und lässt sich an dünnen Kanten leicht mit dem Fingernagel brechen. Mit Säuren braust es ziemlich heftig. Nachdem es 48 Stunden der Einwirkung des Wassers ausgesetzt gewesen war, liess es sich leicht zerbröckeln. Das Wasser zeigte Spuren, jedoch sehr unbedeutende, von Kalk.

Eine Probe, welche keine so grossen Quarzkörner enthielt, dass sie nicht auf das Löthrohr genommen werden konnte, blieb auf Kohle für sich unverändert. Mit Borax löste sich das Bindemittel unter Brausen zur klaren farblosen Perle, in welcher die Quarzkörner ungelöst blieben. Phosphorsalz zeigte dieselben Erscheinungen.

Spec. Gew. = 2,540.

Digitized by Google

Bestandtheile.

Kieselerde	75,7
Kohlensaure Kalkerde	15,1
Thonerde und Spur von Eisenoxyd	6,3
Wasser	1,8
Geringe Spur von Chlorwasserstoffsäure, Talkerde und Verlust	1,1
	100,0.

Oberer Keupersandstein von Bamberg. II. Varietät.

Das Gestein ist fleischfarben, mit fast gleichförmig durch die ganze Masse verbreiteten braunen Flecken. Es zeigt in Bezug auf das Korn dieselben Eigenschaften wie das vorher beschriebene. Eben so ist die Härte dieselbe. Es braust nicht mit Säuren. Nachdem es die bestimmte Zeit im Wasser gelegen hatte, liess es sich leicht zerbröckeln, im Wasser selbst aber konnte keine Spur eines aufgelösten Bestandtheiles aufgefunden werden.

Für sich auf Kohle vor dem Löthrohre behandelt, wurde es grau. Mit Borax löste sich das Bindemittel ohne Brausen, und Quarzkörner blieben ungelöst in der Perle. Mit Phosphorsalz eben so. Bei beiden Flüssen Reaction auf Eisen.

Spec. Gew. = 2,355.

Bestandtheile.

Kieselerde	91,4
Kalkerde	1,7
Talkerde	0,4
Thonerde	2,6
Eisenoxyd	1,6
Wasser	1,9
Spur von Chlorwasserstoffsäure u. Verlust	0,4
	100,0.

Oberer Keupersandstein von Bamberg. III. Varietät.

In Bezug auf das Korn ist dieses Gestein wie die beiden vorher bezeichneten. Es enthält hier und da kleine Feldspathkörner eingemengt und bisweilen über erbsengrosse abgerundete Bruchstücke einer rothen, thonig-kieseligen Masse, wel-

Digitized by Google

che viel Aehnlichkeit mit manchen Abarten der weiter unten bezeichneten bunten Mergel hat. Die Farbe des Gesteins ist weiss, mit schwachem röthlichem Stiche. Mit Säuren braust es schwach auf. Es ist ziemlich hart und zeigt im Wasser durchaus keine Veränderung. Eben so war keine Spur irgend einer aufgelösten Erde im Wasser zu erkennen.

Vor dem Löthrohre blieb es für sich, auf Kohle behandelt, unverändert. Mit Borax: das Bindemittel unter Brausen löslich und ungelöste Quarzkörner in der Probe. Mit Phosphorsalz: eben so. Obschon bei der Analyse ein geringer Eisengehalt im Gestein gefunden wurde, war doch mit beiden Flüssen keine Reaction auf Eisen bemerkbar.

Spec. Gew. = 2,578.

Bestandtheile.

Kieselerde	50,4
Kohlensaure Kalkerde	24,7
Kohlensaure Talkerde	15,3
Thonerde	5,2
Eisenoxyd	1,5
Wasser	1,5
Spur von Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Kali und Verlust	1,4
	100,0.

Oberer Keupersandstein von Zeil. IV. Varietät.

Dieser feinkörnige graulichte Sandstein führt viele Glimmerblättchen. Er ist ziemlich fest, lässt sich jedoch etwas leichter zerbröckeln, wenn Wasser auf ihn eingewirkt hat. Mit Säuren braust er nicht.

Vor dem Löthrohre für sich auf Kohle: unverändert. Mit Borax und Phosphorsalz klare Perle, mit sehr geringer Reaction auf Eisen. Im Ganzen in beiden Flüssen sehr wenig löslich.

Spec. Gew. = 2,400.

Bestandtheile.

Kieselerde	75,4
Kalkerde	2,8
Talkerde	1,4

Digitized by Google

Latus	79,6
Thonerde	11,7
Eisenoxyd	3,0
Wasser	3,5
Spur von Natron, Chlorwasserstoffsäure, Verlust	2,2
	100,0.

Oberer Keupersandstein von Steigerwald. V. Varietät.

Dieses Gestein wurde vom Zabelstein entnommen, der den nördlichen Vorsprung des Steigerwaldes bildet, und man trifft es häufig auf den Höhen dieses Gebirges, fast durch den ganzen Steigerwald.

Seine Farbe ist röthlich und jener sehr ähnlich, mit welcher meist der bunte Sandstein auftritt. Es ist theilweise sehr feinkörnig, und zwar so, dass mit freiem Auge das Korn kaum erkannt werden kann. Manchmal aber auch grobkörniger und wird so dem bunten Sandsteine noch ähnlicher. Gegen unten wird es thoniger, enthält Bruchstücke von bunten Mergeln und geht dann bisweilen in selbige über. Diese Verhältnisse lassen sich sehr gut am Friedrichsberge bei Abtschwind beobachten, wo auf der Höhe des Berges die Felsart mit den geschilderten Eigenschaften zu Tage geht, wo aber am Fusse des Berges an einem durch Steinbrucharbeit entstandenen Durchschnitte, dessen Uebergang in thonig-kieselige Massen wahrgenommen werden kann. Diese ruhen auf einer etwa 10′—12′ mächtigen Lage bunter Mergel, welche von unterem Keupersandsteine unterteuft werden, der bald in mächtigen Blöcken auftritt und die Vorberge des Gebirges theilweise bilden hilft, wie solches schon oben bemerkt worden.

Die zur Probe verwendeten Stücke gehörten der rothen feinkörnigen Varietät an. Sie waren sehr hart, im Wasser nicht im geringsten veränderlich und brausten eben so wenig mit Säure.

Vor dem Löthrohre für sich auf Kohle behandelt, wurden sie etwas lebhafter roth. Durch Borax und Phosphorsalz wurden sie sehr wenig gelöst und gaben eine klare farblose Perle.

Spec. Gew. = 2,538.

Digitized by Google

Bestandtheile.

Kieselerde	92,3
Kalkerde	0,7
Talkerde	1,1
Thonerde	4,0
Eisenoxyd	1,0
Wasser	0,5
Verlust	0,5
	100,0.

Zweite Gruppe.

Bunte Mergel des Keupers von Grettstadt (graugrüne Varietät).

Die in der Nähe des bezeichneten Ortes entnommenen bunten Mergel gehen hier theilweise zu Tage und haben so vorzugsweise das Ackerland bilden helfen, indem sie der Luft und der Einwirkung der Feuchtigkeit ausgesetzt, sehr bald und leicht zerfallen. Sie wechseln meist in wenig mächtigen Lagen von einigen Zollen mit vorzugsweise graugrüner und rother Farbe, welche letztere Farbe jedoch in alle Abstufungen von Braun übergeht.

Sie werden theils schiefrig, theils derber und zuweilen sandig angetroffen. Die Mächtigkeit der ganzen Bildung ist verschieden. Ich habe sie bei Püsselsheim, am westlichen Abhange des Steigerwaldes, 1½ Fuss mächtig, die oberste Lage des Muschelkalkes, den obern dünngeschichteten Kalkstein bedeckend, gefunden, ich habe sie aber auch an derselben Seite des Gebirges bis zu 20′ mächtig und direct auf dem untern Keupersandsteine aufgelagert getroffen.

Es lässt sich an manchen Stellen wohl auch auf eine bedeutende Mächtigkeit schliessen, allein die normale Mächtigkeit von 500′ — 600′ erreichen selbige in unserm Gebirge wohl nie.

Die hier untersuchte graugrüne Varietät nähert sich mehr dem Derben, Thonigen, Kieseligen als dem Schieferigen, zerfiel schon an der Luft in theils kugelige, theils blätterige Stückchen. Sie brauste heftig mit Säuren und zerfiel schnell und gänzlich in Wasser, welches sodann Reaction auf Kalkerde zeigte.

Vor dem Löthrohre für sich auf Kohle behandelt, decre-

Digitized by Google

pitirte sie anfänglich, dann wurde sie, ohne jedoch die Farbe zu ändern, in schwachem Feuer fester, und die so behandelte Probe, in Wasser gebracht, reagirte auf die Pflanzenfarben alkalisch. In starkem Feuer schmolz die Probe zu einem grauschwarzen Email.

Mit Borax leicht, unter Brausen und in grosser Menge, mit Phosphorsalz etwas weniger löslich. Mit beiden Flüssen aber starke Eisenreaction.

Spec. Gew. = 2,463.

Bestandtheile.

Kieselerde	32,5
Kohlensaure Kalkerde	26,5
Kohlensaure Talkerde	13,8
Thonerde	9,9
Eisenoxyd	11,7
Wasser	5,3
Spur von Chlorwasserstoffsäure u. Verlust	0,3
	100,0.

Es fand sich indessen bei der Analyse Eisenoxydul mit dem Oxyde gemengt; da aber die Trennung beider Oxydationsstufen nicht vorgenommen, das Oxydul absichtlich höher oxydirt und als Oxyd berechnet wurde, ist der angegebene Verlust jedenfalls als etwas höher anzunehmen.

Bunte Mergel des Keupers von Traustadt (rothe Varietät).

Die zur Analyse verwendeten Stücke wurden beim Graben eines sehr bedeutenden Kellers zu Tage gefördert. Sie lagen unter einer etwa 4′ mächtigen thonreichen Erdschicht und hatten selbst eine Mächtigkeit von 10′—11′. Das Gestein, welches sie bedeckten, war wieder jene oberste Schicht des Muschelkalkes, welche auch bei Pfisselsheim von demselben Gebilde bedeckt wird. Zwischen den rothen und graugrünen Varietäten dieser Mergel fand sich auch eine schwarze, offenbar von Kohle gefärbte Schicht, welche undeutliche Pflanzenreste führte, aber höchstens nur 2″—3″ Mächtigkeit hatte.

Ich habe indessen erst später, nachdem ich schon diese Durchschnitte besichtigt hatte, sehr hübsche Stücke verkiesten

Digitized by Google

Holzes erhalten, welche ebenfalls aus dieser kohligen Schicht entnommen waren.

Auch diese rothe Varietät zerfiel, so wie die graugrüne, sehr leicht in Wasser, welches sodann aufgelösten Kalk enthielt. Sie brauste mit Säuren auf und verhielt sich vor dem Löthrohre wie die vorige Art.

Spec. Gew. = 2,471.

Bestandtheile.

Kieselerde	44,1
Kohlensaure Kalkerde	12,3
Kohlensaure Talkerde	11,3
Thonerde	15,0
Eisenoxyd	11,2
Wasser	5,1
Geringe Spur von Chlorwasserstoffsäure und Verlust	1,0
	100,0.

Ich habe mit den graugrünen Mergeln, so wie mit den rothen, noch mehrere Versuche unternommen, wobei ich Gesteinsproben von verschiedenen Fundorten anwendete, und habe dabei stets gefunden, dass zwar der Gehalt an Kieselerde, Kalkerde, Thonerde etc. etc. sehr verschieden war, woraus ohne Zweifel das mehr oder weniger kieselige oder thonige Aussehen des Gesteins bedingt wird, allein ich habe jedesmal in den grauen oder grünen Varietäten einen Antheil Eisenoxydul gefunden, welcher der rothen fehlte, und es scheint daher keinem Zweifel unterworfen, dass die Verschiedenheit der Farbe bei diesen Schichten vorzugsweise von An- oder Abwesenheit des Eisenoxyduls herrührt.

Gips der bunten Keupermergel (blättriger von Sulzheim).

Wie schon oben bemerkt, kommen häufig in den bunten Mergeln, theils aufgelagert, theils wechsellagernd, ziemlich bedeutende Gipsstücke vor. Besonders habe ich bei Cartell, am Abhange des Steigerwaldgebirges, diese Bildungen in mannigfacher Form und Farbenwechsel getroffen, und rothe, weisse und gelbliche Abarten, Fasergips, so wie derbe, Alabaster ähnliche Arten, theils stockweise, theils in wenig mächtigen La-

Digitized by Google

gen, mit den Mergeln wechselnd, zu beobachten Gelegenheit gehabt.

Quantitativ habe ich blos eine blätterige Varietät von Sulzheim und einen Fasergips von Grettstadt untersucht.

Die blätterige Varietät von Sulzheim ist weisslich-grau und geht häufig auf einer Wiese von etwa einer halben Quadratmeile zu Tage, deren später nochmals Erwähnung geschehen wird. Sichtlich wurde das Gestein in Wasser nicht verändert, aber Reagentien zeigten, dass sich ziemlich viel Gips gelöst hatte.

Vor dem Löthrohre für sich auf Kohle behandelt, war es bei starkem Feuer zu zerlegen und die in Wasser gebrachte Probe ertheilte demselben alkalische Reaction. Mit Borax wurde unter Brausen eine klare Perle erhalten, welche nach dem Erkalten gelblich wurde. Mit Phosphorsalz eine klare Perle.

Spec. Gew. = 2,308.

Bestandtheile.

Kieselerde	0,2
Kalkerde	31,657
Schwefelsäure	45,164
Thonerde mit Spur von Eisen	1,4
Wasser	20,2
Spur von Natron und Verlust	1,379
	100,000.

Die Menge von 0,31657 Kalkerde entspricht 0,44565 Schwefelsäure, es ist also 0,00599 Schwefelsäure zu viel erhalten worden, welche vielleicht mit dem Alkali verbunden sein dürfte. Die angegebenen Zahlen sind die Mittel von 3 gu stimmenden Analysen, bei welchen stets ein geringer Ueberschuss an Schwefelsäure sich zeigte.

Gips der bunten Mergel von der Grettstadter Wiese (Fasergips).

Unter denselben Verhältnissen wie bei Sulzheim tritt auch hier das Gestein auf. Die analysirte faserige Varietät verhielt sich sowohl im Wasser auch vor dem Löthrohre wie die vorige.

Spec. Gew. = 2,293.

Digitized by Google

Bestandtheile.

Schwefelsaurer Kalk	78,6
Wasser	21,0
Spur von Kieselerde und Verlust	0,4
	100,0.

(Der Schluss folgt im nächsten Hefte.)

IV.

Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w. *)

XII. Schreiben des Hrn. v. Berzelius an Hrn. Pelouze.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. 71, p. 137.)

Stockholm, den 15. Juli 1839.

Sie erlauben mir vielleicht noch einmal, auf die Dumas'sche Substitutionstheorie zurückzukommen, namentlich nach der neuen Entwickelung, welche dieser geschickte Chemiker so eben gegeben hat, und welche, seiner Meinung nach, die chemische Theorie im Allgemeinen und die elektro-chemischen Ansichten besonders umzustürzen droht. Sie erinnern sich, dass ich in einem frühern Briefe die Meinung ausgesprochen habe, dass die Anwendung der Substitutionstheorie, nach welcher das Chlor, indem es den Wasserstoff vertritt, ganz die Rolle dieses letztern spielt, den Grundsätzen der Wissenschaft entgegen ist, und dass ich zu diesem Ende einige Beispiele angeführt habe, welche, wie ich meine, diess unzweifelhaft beweisen. Ich habe Sie gebeten, den Inhalt desselben der Akademie mitzutheilen, in der Hoffnung, dass Hr. Dumas erklären würde, von welchem Gesichtspuncte aus er die neue Theorie betrachte. In der That ist er diesem Wunsche nachgekommen und zwar auf eine Weise, welche mich bis auf einige der Frage fremde Thatsachen vollkommen befriedigte.

In den *Comptes rendus* 1838 **) hat Hr. Dumas diese Art und Weise, die Substitutionstheorie zu verstehen, abgelehnt. „Wenn man mich hat sagen lassen, dass der Wasser-

*) Fortsetzung von Bd. 17, S. 213.

**) 1. Semester, S. 699. Journ. Bd. 14, S. 455. (Red.)

Digitized by Google

stoff durch Chlor auf die Weise ersetzt sei, dass es dieselbe Rolle wie der Wasserstoff spiele, so bürdet man mir eine Meinung auf, gegen welche ich protestire, denn sie steht im Widerspruche mit Allem, was ich selbst über diese Gegenstände vorgebracht habe. Die Substitutionstheorie bekundet nur ein einfaches Verhältniss zwischen Chlor und Wasserstoff, welchen jenes in gleichem Volumen ersetzt; diess ist ein empirisches Gesetz, welches seit langer Zeit unsere Aufmerksamkeit auf sich gezogen hat, und wenn Jemand ihm mehr beigelegt hat, so ist es nicht mein Fehler."

Diese Erklärung des Hrn. Dumas ist vollkommen mit meiner Art und Weise, die Sache anzusehen, übereinstimmend; was mich dazu bewog, seine Meinung nicht anzunehmen, ist wahrscheinlich nur die uneigentliche Benennung *Substitutionstheorie*, da ein empirisches Gesetz niemals eine Theorie ist und da das Wort Substitution in der Chemie lange Zeit angewendet worden ist, um die Vertretung eines Körpers durch eine andere Substanz zu bezeichnen, welche dieselbe Rolle wie jener Körper spielt. Auch hat Hr. Dumas sie gegen eine andere, sehr wohl gewählte vertauscht, *Metalepsie*, welche Vertretung bedeutet.

In den *Comptes rendus* von 1839 *) hat Hr. Dumas später eine neue Erklärung dieser Theorie gegeben, welche aber vollkommen dem widerspricht, was er früher darüber gesagt hat. Er hat die schöne Entdeckung gemacht, dass die krystallisirbare Essigsäure, $C_4 H_6 O_3$, $\dot{H}$, dem Einflusse des Sonnenlichts in einer Atmosphäre von trocknem Chlor ausgesetzt, sich mehr und mehr zersetzt und dass ihr Wasserstoff völlig durch ein gleiches Volumen Chlor vertreten wird. Das Resultat ist eine neue Säure, $C_4 Cl_6 O_3$, $\dot{H}$, von der er einige Eigenschaften beschreibt. Die Folgerungen, welche Hr. Dumas aus diesen Thatsachen zieht, sind folgende:

Das Chlor vertritt den Wasserstoff Atom für Atom *und spielt dabei ganz dieselbe Rolle wie der Wasserstoff.* Das Product ist eine Essigsäure, welche sich von der andern (gewöhnlichen) nur dadurch unterscheidet, dass sie, anstatt 6 At. Wasserstoff, 6 At. Chlor enthält; aus diesem Grunde nennt er

*) Journ. Bd. 17, S. 198.

Digitized by Google

sie Chloressigsäure. Sie besitzt alle Eigenschaften der gewöhnlichen Essigsäure, so dass, wenn man die der letztern kennt, man auch die der Chloressigsäure kennt. Diess kommt daher, dass die Eigenschaften eines Körpers viel mehr von dem Typus seiner Zusammensetzung, als von den eigenthümlichen Charakteren der Elemente, welche er geändert hat, abhängen. In der organischen Chemie, sagt er, giebt es gewisse Typen, welche selbst dann beibehalten werden, wenn an die Stelle des Wasserstoffes, den sie enthalten, gleiche Volumina Chlor, Brom, Jod hineingebracht werden. Er schliesst daraus, dass es in der Chemie 2 leitende Principien gebe; in der mineralischen Chemie den *Isomorphismus* und in der organischen die *Substitution*. Er setzt voraus, dass beide von derselben Ursache ausgehen und dass sie sich mit der Zeit unter einen allgemeinen Ausdruck werden zusammenfassen lassen.

Hr. Dumas fügt hinzu, dass weder der Isomorphismus, noch die Substitutionstheorie mit den Ansichten der elektrochemischen übereinstimmen und dass diese letzteren nicht die Eigenschaft besässen, sich den Thatsachen anzuschliessen, dass sie dieselben nicht erklärten und sie nicht voraussehen liessen. Er verwirft die elektro-chemische Theorie, indem er sagt: „Man muss darin übereinstimmen, es ist nichts an ihr."

Es giebt also in der ganzen Chemie eine Revolution.

Wenn so wichtige Fragen angeregt werden, so muss die Liebe zu der Wahrheit in der Wissenschaft eine zeitige Prüfung der Grundsätze des Verfassers einer solchen Revolution hervorrufen, um uns entschliessen zu können, wenn er recht hat, auf seine Seite zu treten, oder wenn er unrecht hat, ihm entgegen zu sein. Einer der grössten Vortheile der Substitutionstheorie vor den elektro-chemischen Ansichten scheint der zu sein, dass der Typus der Verbindungen seine Eigenschaften beibehält, auch nach dem Austausche des Wasserstoffes durch das Chlor.

Prüfen wir die geringe Anzahl von Eigenschaften der Chloressigsäure, welche Hr. Dumas beschreibt, und vergleichen wir sie mit denen der Essigsäure selbst. Wir werden sehen, dass diese beiden Säuren unendlich mehr verschieden sind, als z. B. die Essigsäure und die Ameisensäure.

Digitized by Google

Essigsäure.	Chloressigsäure.
Starker und stechender Geruch,	Fast gar kein Geruch,
flüssig bei der gewöhnlichen Temp., schmelzbar bei 10°.	fest bei der gewöhnlichen Temperatur, schmelzbar bei 86°.
Kochpunct bei 100°.	Kochpunct bei 200°.
Spec. Gew. 1,06.	Spec. Gew. 1,617.
Kalisalz zerfliesslich.	Kalisalz, and. Luft unveränderlich.
Der Aether sehr flüssig, von ätherischem Geruch, leichter als Wasser.	Aether, ölig, von Münzgeruch, schwerer als Wasser.

Beide Säuren haben also keine andere Aehnlichkeit als die, welche die Säuren überhaupt haben, und man könnte sagen, dass die Chloressigsäure eben so sehr der Schwefelsäure ähnelt als der Essigsäure. Es lässt also der Typus die eigenthümlichen Eigenschaften einer Säure, in der das Chlor den Wasserstoff vertritt, nicht vorhersehen.

Werfen wir jetzt einen Blick auf die Zusammensetzung der Chloressigsäure. Hr. Dumas betrachtet sie als bestehend aus 3 At. Sauerstoff und 1 At. eines Radicals, gebildet aus 4 At. Kohlenstoff und 6 At. Chlor. Um diese Zusammensetzung zu prüfen, ist es natürlich, uns zu fragen, ob wir nicht andere Körper einer ähnlichen Zusammensetzung kennen und ob sich die Ansicht des Hrn. Dumas in gleicher Weise auf sie anwenden lässt; denn es ist klar, dass eine Erklärung, welche nicht auf andere Verbindungen derselben Art passt, ausgeschlossen werden muss.

Die Chloressigsäure ist eine Verbindung des Kohlenstoffes zu gleicher Zeit mit Chlor und Sauerstoff. Wir kennen eine zahlreiche Classe ähnlicher Verbindungen; es theilt sich dieselbe in 3 Unterabtheilungen nach den Radicalen, welche mit dem Chlor und dem Sauerstoff verbunden sind. Wir wollen sie eine nach der andern betrachten.

1) Einfache elektro-positive Radicale.

Diese Unterabtheilung ist sehr zahlreich und sehr bekannt Sie ist zusammengesetzt aus den basisch-salzsauren Salzen der alten Theorie über das Chlor. Die allgemeine Meinung, welche nicht bestritten wird, ist, dass diese Körper zusammengesetzt sind aus einem Chlormetall und einem Oxyde. Man zersetzt sie und stellt sie wieder her, ganz nach Willkühr.

Digitized by Google

Wenden wir hierauf die neue Theorie Dumas's an, so müssten wir die Verbindung $Pb\dot{C}l + 3\dot{P}b$ folgendermaassen ausdrücken: $Pb_4Cl_3 + 3O$, worin Pb_4Cl_3 ein Radical sein würde, bestehend aus Blei und Chlor.

Ich bin überzeugt, dass Hr. Dumas gegen diese Ausdehnung seiner Ansichten protestiren würde; wenn sie indessen wahr sind, so muss man diese Ausdehnung machen, und um consequent zu sein, muss man noch weiter gehen und die Salze der Sauerstoffsäuren als Oxyde eines Radicals, zusammengesetzt aus dem der Säure und dem der Basis, betrachten, so dass schwefelsaures Kali z. B. sein würde $K\dot{S} + 4O$.

2) Einfache elektro-negative Radicale.

Die Zahl der bekannten Verbindungen dieser Classe ist sehr beschränkt. Man betrachtet sie unter 2 verschiedenen Gesichtspuncten. Hr. H. Rose, welcher die Verbindung des Chroms, die hierher gehört, entdeckt hat, betrachtet sie bestehend aus $Cr\dot{C}l_3 + 2\ddot{C}r$, und diese Ansicht ist die vorherrschende. Später hat man vorgeschlagen, sie als Chromsäure zu betrachten, worin 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Chlor vertreten wird. Diese Betrachtungsweise ist einfacher, es ist aber leicht zu beweisen, dass sie ungenau ist, denn das Chromchlorür lässt sich durch andere Chlorüre vertreten und man hat mehrere Beispiele von Salzen, welche aus 1 At. eines Chlorürs und 2 At. Chromsäure bestehen.

Sodann gestattet die vorige Hypothese nur ein einziges Verhältniss der Atome des Chlors zu denen des Sauerstoffes, während wir wissen, dass deren mehrere existiren. Die einzige Ansicht also, welche selbst bei dieser Classe von Körpern zulässig ist, würde sein, sie zu betrachten als Verbindungen eines Chlorürs mit einem Oxyde.

Folgendes sind die bis jetzt bekannten dahin gehörigen Verbindungen.

Radical.	Formel.	Entdecker.
Schwefel	$S_2\dot{C}l_3 + \ddot{S}$	Regnault.
Schwefel	$S_2\dot{C}l_3 + 5\ddot{S}$	
Kohle	$C_2\dot{C}l_3 + \ddot{C}$ ✢	Dumas (Chloressigsäure).
Kohle	$C\dot{C}l_2 + \ddot{C}$	J. Davy (Phosgen).
Molybdän	$Mo\dot{C}l_3 + 2\ddot{M}o$	H. Rose.
Wolfram	$2W\dot{C}l_3 + \ddot{W}$	Bonnet.

Digitized by Google

Wolfram	$WCl_3 + 2\dot{W}$	H. Rose.
Chrom	$Cr\,Cl_3 + 2\,\dot{C}r$.	H. Rose.

Sie sehen, dass die Chloressigsäure von H. Dumas nichts ist als eine Verbindung der Oxalsäure mit einem Chlorkohlenstoff, welcher der Oxalsäure selbst entspricht. Auf ihre sauren Eigenschaften werden wir zurückkommen.

3) Zusammengesetzte Radicale.

Radical.	Formel.	Entdecker.
Acetyl	$2\,C_4H_6Cl_3 + C_4H_6O_3$	Malaguti. (gechlorter Aether).
Formyl	$C_2H_2Cl_3 + C_2H_2O_3$	Laurent (acétate méthylique avec chlore).
Benzoyl	$C_{14}H_{10}Cl_3 + 2C_{14}H_{10}O_3$	Liebig u. Wöhler (Chlorbenzoyl.
Elayl*)	$C_2H_4Cl + C_4H_4O$	d'Arcet (Chloräther).
C_3H_4	$C_3H_4Cl_2 + C_3H_4O_2$	Kane (Holzgeistchlorid).
C_6H_3	$C_6H_3Cl_3 + C_6H_3O_2$ ∔	Laurent (acide chlorophénisique.
C_6H_4	$C_6H_4Cl_2 + C_6H_4O_2$ ∔	(acide chlorophénésique).
C_7H_8	$C_7H_8Cl_2 + C_7H_8O_5$ ∔	Piria (Salicinchlorür).
$C_{14}H_{10}$	$C_{14}H_{10}Cl_5 + 4\,C_{14}H_{10}O_5$ ∔	„(„)
$C_{14}H_6$	$C_{14}H_6Cl_3 + C_{14}H_6O_3 + NH_3$	„ (Chlorosamid).

Die mit einem ∔ bezeichneten Verbindungen haben die Eigenschaft, sich mit Basen vereinigen zu können, ohne dabei die Chloride zu verlieren, ähnlich den Pflanzenschwefelsäuren, Pflanzensalpetersäuren u. s. w., mit denen viele andere Substanzen Verbindungen eingehen können. Von diesen Verbindungen besitzen wir fünf. Sie sehen also, dass die Chloressigsäure keinesweges das einzige Beispiel davon in dieser Ordnung ist, und dass wir, um ihre Eigenschaften zu erklären, keinesweges gezwungen sind, sie von den übrigen analogen Verbindungen zu trennen, um ihretwegen neue Ansichten zu erfinden, welche dem allgemeinen System der chemischen Kenntnisse entgegen sind.

Der gechlorte Aether von Malaguti kann unter zwei verschiedenen Gesichtspuncten betrachtet werden. Wie man ihn unmittelbar durch Aether und Chlor erhält, ist er wahrscheinlich zusammengesetzt aus 1 At. Essigsäure und 2 At.

*) Der Name, welchen ich dem Körper C_2H_4 in der holländischen Flüssigkeit und den ätherischen Platinsalzen gegeben habe.

Digitized by Google

eines Chlorürs von Kohlenwasserstoff, welcher dem Radical dieser Säure entspricht. Wenn man indessen z. B. den Benzoëäther durch Chlor zerlegt, so scheint es, dass die Substanz, welche sodann entsteht, und welche sich mit der Benzoësäure verbunden hat, die Formel darstellt, die ich in einem früheren Schreiben angegeben habe, nämlich:

$$C_2 H_6 O_1 + 2 C Cl.$$

Ich werde noch einige Beispiele von Verbindungen von „Chloroxyden" mit andern Körpern hinzufügen. Diese Beispiele betreffen nur das Chloroxyd des Kohlenstoffs. Der Abkürzung wegen soll Ae sein $= C_4 H_{10}$ Aethyl, Me $= C_2 H_6$ Methyl, F $= C_2 H_2$ Formyl.

(C Cl_2 + $\bar{C}$) (S Cl_2 + $\bar{S}$) Marcet und ich
(Schwefelkohlenstoff mit Königswasser behandelt.)

(C Cl_2 + $\ddot{C}$) + Ae $\ddot{C}$ Dumas (éther chloroxicarbonique.)

(C Cl_2 + $\ddot{C}$) + Me $\ddot{C}$ Dumas (chlorocarbonâte méthylique.)

(C Cl_2 + $\ddot{C}$) + F Cl (Chloral.)

(C Cl_2 + $\ddot{C}$) + F_2 Cl Kane (Methylchloral.)

In den letzteren kann man das Radical auch betrachten als $C_4 H_4$, d. h. das der Citronensäure, Weinsteinsäure und Bernsteinsäure.

Sie sehen also, dass man, um die Revolution abzuwenden, welche die elektro-chemischen Ansichten bedroht, nur die Zeichen der Formel für die Chloressigsäure in einer andern Reihe aufzustellen braucht, wie es Dumas gethan hat, und dass durch diese kleine Veränderung die neue Verbindung mit schon bekannten Körpern in eine Classe tritt.

Wir befinden uns in einer Epoche, in der eine chemische Theorie der organischen Verbindungen sich aus der Entfernung sehen lässt; wenn wir aber, statt ihr zu gestatten, sich in dem Maasse zu entwickeln, als es die Erfahrung erlaubt, uns auf isolirte Thatsachen basiren wollen, welche ohne Rücksicht auf ihre Beziehungen zu dem System unsrer allgemeinen Kenntnisse betrachtet werden, und dadurch Erklärungen geben, welche mit den Grundsätzen der Wissenschaft nicht im Einklange stehen, und wenn man ausserdem daraus schliessen will, dass dieser Fehler die sonst wohlbegründeten Principien für Irrthümer erklären muss, so wird es uns niemals gelingen, die Wahrheit aufzufinden.

Diess ist ungefähr alles, was ich glaubte bei dieser Ge-

Digitized by Google

legenheit zur Vertheidigung der elektro-chemischen Ansicht sagen zu müssen.

Ehe ich schliesse, will ich noch wenige Worte hinzufügen in Beziehung auf die Discussion über die organischen Metamorphosen, welche durch die Wärme hervorgebracht werden, eine Discussion, in der sich die Herren Dumas, Peligot und Payen gegen meine Ansicht erklärt haben.

Hr. Dumas findet, dass ich mich geirrt habe, da er eine Verbindung des Aethyls aufgefunden hat, mit der metamorphosirten Citronensäure. Die Existenz dieser Verbindung beweist nichts mehr und nichts weniger als die Existenz anderer metamorphosirten Verbindungen.

Hr. Payen hat gezeigt, dass das Bleiamylat, bis zu 130° erhitzt, kein Wasser mehr zwischen 130 und 180° giebt, ohne theilweise zersetzt zu sein. Das ist genau, was ich selbst bewiesen habe.

Ich habe nicht untersucht, was unter 130° geschieht. Ich habe mich darin den Thatsachen angeschlossen, welche dieser geschickte Chemiker in seiner Abhandlung über das Amidon anführt.

Hr. Peligot, welcher, ich weiss nicht aus welchem Grunde, die Erklärung einer Beobachtung, die er gemacht hat, und deren Genauigkeit ich bestätigt habe, als einen Angriff gegen sich betrachtet, Hr. Peligot sucht zu beweisen, dass ich ungenaue Thatsachen angeführt habe. Ich bin überzeugt, dass Hr. Peligot die Resultate erhalten hat, welche er gegen meine Ansicht anführt; ich würde ihn indessen ersuchen, den meinigen ebensoviel Glauben zu schenken.

Die Frage reducirt sich also darauf, die Bedingungen aufzufinden, unter welchen ein durch die Wärme veränderter Körper durch das Wasser wieder hergestellt wird, und die, unter welchen es nicht geschieht. Ein gründliches Studium der organischen Metamorphosen wird ohne Zweifel diese Bedingungen enthüllen. Später werde ich darauf zurückkommen.

Jac. Berzelius.

XIII. Note über die Oxychloride der zusammengesetzten Radicale, von Berzelius.

(Ann. de Chim. et de Phys. Tom. 71, pag. 340).

Die ausgezeichnete Arbeit des Herrn Malaguti über die

Digitized by Google

Einwirkung, welche das Chlor auf die Aetherarten aus übt, bietet nicht weniger als sieben neue Beispiele dieser Art von Verbindung dar.

1) *Der gechlorte Aether* von Malaguti ist zusammengesetzt, wie ich gezeigt habe, aus

1 At. Essigsäure . . . . = 4 C + 6 H + 3 O
2 At. Acetylchlorid . . . = 8 C + 12 H + 12 Cl
($\ddot{A}$ = C_4 H_6 O_3 u. A $\dot{C}l_3$ = C_4H_6 Cl_3) $\ddot{A}$ + A $\dot{C}l_3$ 12 C + 18 H + 12 Cl + 3 O.

Diese enthält dreimal so viel einfache Atome als Malaguti's Formel.

2) *Der geschwefelte Aether* C_4 H_6 S_2 O; verdreifacht man die Anzahl der einfachen Atome, so hat man

1 At. Essigsäure . . . = 4 C + 6 H + 3 O
2 At. Acetyl-Sulfid . . = 8 C 12 H + 6 S
(AS_3 = $\dddot{A}$) $\tilde{A}$ + 2 $\dddot{A}$ = 12 C + 18 H + 6 S + 3 O.

3) *Der chlorgeschwefelte Aether* (L'éther chlorosulfuré) = C_4 H_6 S Cl_2 O. Wenn man die Anzahl der einfachen Atome mit 6 multiplicirt, so enthält er 2 At. Essigsäure, 2 At. Acetylsulfid und 2 At. Acetylchlorid, welche man darstellen kann als eine Verbindung des ersten und des zweiten (= $\ddot{A}$ + 2 $\dddot{A}$) + ($\tilde{A}$ + 2 A $\dot{C}l_3$). Es ist wahrscheinlich, dass, wenn man das Oxichlorid des Acetyls (No. 1) mit Schwefelblei behandelt, man No. 2 oder No. 3 erhalten wird, je nachdem die Zersetzung mehr oder weniger vorgeschritten ist, ganz wie bei der Behandlung von Bz $\dot{C}l_3$ + $\ddot{B}z$ (Bz = C_{14} H_{10}) durch Schwefelblei; man erhält $\dddot{B}z$ + 2 $\ddot{B}z$.

4) *Der gechlorte Essigäther* C_8 H_{14} Cl_4 O_4; multiplicirt man die Anzahl der einfachen Atome durch 1½, so erhält man

2 At. Essigsäure . . . . . = 8 C 12 H + 6 O
1 At. Acetylchlorid . . . . = 4 C 6 H + 6 Cl
A $\dot{C}l$ + 2 $\ddot{A}$ = 12 C 18 H + 6 Cl + 6 O.

Diese Verbindung entspricht der des Schwefels, des Chroms, des Molybdäns, der Wolframs, des Benzoyls mit dem Chlor und dem Sauerstoff.

5) *Gechlorter Ameisenäther* C_6 H_8 Cl_4 O_4.

Die Verdreifachung der Atome giebt:

2 At. Ameisensäure . . . = 4 C + 4 H + 6 O

Digitized by Google

1 At. Formylchlorid . . . = 2 C + 2 H + 6 Cl
2 At. Essigsäure . . . . = 8 C + 12 H + 6 O
1 At. Acetylchlorid . . . = 4 C + 6 H + 6 Cl.

$(F = C_2 H_2)$ $(\ddot{F} Cl_3 + 2\ddot{F})$
$+ (A Cl_3 + 2\ddot{A})$ = 18 C + 24 H + 12 Cl + 12 O.

6) Der gechlorte Kampheräther $C_{14} H_{20} Cl_4 O_4$.

Verdreifacht man die Anzahl der Atome, so hat man

2 At. Kamphersäure . . . = 20 C + 28 H + 6 O
1 At. Kamphylchlorid . . = 10 C + 14 H + 6 Cl
2 At. Essigsäure . . . . = 8 C + 12 H + 6 O
1 At. Acetylchlorid . . . = 4 C + 6 H + 6 Cl

$(Ca = C_{10} H_{14})$ $(Ca Cl_3 +$
$2\ddot{C}a) + (A Cl_3 + 2\ddot{A})$ = 42 C + 60 H + 12 Cl + 12 O.

7) Gechlorter Benzoeäther $C_{18} H_{16} Cl_6 O_3$.

Mit drei multiplicirt, giebt:

2 At. Benzoësäure . . . = 28 C + 20 H + 6 O
1 At. Chlorbenzoyl . . . = 14 C + 10 H + 6 Cl
1 At. Essigsäure . . . . = 4 C + 6 H + 3 O
2 At. Chloracetyl . . . . = 8 C + 12 H + 12 Cl

$(BzCl_3 + 2\ddot{B}z) + (2ACl_3 + \ddot{A})$ = 54 C + 48 H + 18 Cl + 9 O.

8) Gechlorter Oenanthäther $C_{18} H_{28} Cl_8 O_3$.

Er enthält nicht das Radical des Oenanthäthers.

Hr. Malaguti hat gefunden, dass die Alkalien, indem sie das Acetyl- Oxychlorid zerstören, daraus eine neue Säure abscheiden, die er analysirt hat. und bestehend gefunden aus $C_{14} H_{22} Cl_4 O_2 + \dot{H}$, deren Radical also $C_{14} H_{22}$ ist. Giebt man diesem Radical das Symbol X, so würde die Säure im wasserfreien Zustande bestehen aus

1 At. der Säure des Radicals X = 14 C + 22 H + 4 O
1 At. des Chlorids vom X = 14 C + 22 H + 8 Cl
$(X + Cl_4 + \ddot{X})$ = 28 C + 44 H + 8 Cl + 4 O.

Es ist diess also eins der Oxychloride, deren Säure sich mit den Basen verbindet, ohne das Chlorid fahren zu lassen.

Wenn man, wie es Hr. Malaguti vermuthet, und wie es wahrscheinlich ist, annimmt, dass dieser Körper in dem gechlorten Oenanthäther vorhanden sei, so enthält der letztere

2 At. Essigsäure . . . . . = 8 C + 12 H + 6 O
4 At. Acetylchlorid . . . . . = 16 C + 24 H + 24 Cl
3 At. der Säure $\ddot{X}$ . . . . . = 42 C + 66 H + 12 O

Digitized by Google

3 At. des Chlorids $X\,Cl_4$ . . $\underline{42\,C + 66\,H + 24\,Cl}$

$2\,(2\,A\,Cl_3 + \ddot{A}) + (X\,Cl_4 +)\ddot{X} = 108\,C + 168\,H + 48\,Cl + 8\,O.$

Es sind diess 2 At. des Acetyl-Oxychlorids und 3 At. des Oxychlorids vom Radical $C_{14}\,H_{22}$ oder 6 mal die Atomenzahl, welche in der Formel von Malaguti angegeben ist.

Was das essigsaure Methyloxyd betrifft, so scheint es, dass es dieselbe Verbindung geliefert hat, wie das ameisensaure Aethyloxyd, wie es auch die Theorie voraussehen liess.

Der gechlorte Brenzschleimäther scheint nach den letzten Versuchen von Malaguti Aethyloxyd zu enthalten, verbunden mit einer Säure, welche aus einer Säure und einem Chlorid besteht. Wenn man sie mit Basen sättigt, so scheidet sich die Säure nicht ab. Jede Conjectur über die Zusammensetzung der Säure und des damit verbundenen Chlorids kann in diesem Augenblick nur voreilig sein.

Stockholm, den 20ten August 1839.

V.

Ueber eine neue Theorie der Aetherbildung.

Von

H. ROSE.

(Aus den Berichten der Berliner Acad. 1839. p. 145).

Die meisten Chemiker, namentlich in Deutschland, betrachten den Aether als das *Oxyd* eines aus Kohle und Wasserstoff bestehenden Radicals, und als eine Base, die mit Säuren salzartige Verbindungen hervorbringt, welche man gewöhnlich zusammengesetzte Aetherarten *(Aethyloxydsalze)* zu nennen pflegt.

Diese werden sehr leicht zersetzt, nicht nur durch Auflösungen stärkerer Basen, welche das *Aethyloxyd* im Zustande des *Hydrats (Alkohol)* daraus abscheiden, sondern selbst durch Wasser, welches, wiewohl gewöhnlich in einem schwächeren Maasse, denselben Erfolg hervorbringt.

Offenbar wirkt hier das Wasser wie eine Base; es verbindet sich mit der Säure des *Aethyloxydsalzes* zu einem *Hydrate*, das selbst als eine salzartige Verbindung betrachtet werden kann. Das Wasser wirkt in diesem Falle eben so wie sehr häufig bei Processen in der unorganischen Chemie. Es

Digitized by Google

ist bekannt, dass viele Salze des Wismuthoxyds, des Quecksilberoxyds, des Antimonoxyds und anderer Metalloxyde durch Wasser in basische Salze verwandelt werden, ja bisweilen geht durch Anwendung von einer hinreichenden Menge Wasser die Zersetzung bis zur Ausscheidung von reinem Oxyd, wie z. B. bei salpetersaurem *Quecksilberoxyd*.

Man nimmt gewöhnlich an, dass in diesen Fällen das Wasser das neutrale Salz eines *Metalloxydes* in ein saures und in ein basisches zersetzt. Aber die *Existenz* der sauren Salze, welche durch Einwirkung des Wassers auf mehrere neutrale *Metalloxydsalze* sich bilden sollen, ist nichts weniger als bewiesen, denn gewöhnlich löst das gebildete *Hydrat* der Säuren sehr wenig, bisweilen auch nichts vom ausgeschiedenen basischen Salze auf.

Die ungezwungenste Erklärung, welche man über diese durch das Wasser bewirkten Zersetzungen geben kann, ist die, dass das Wasser in diesen Fällen als Base auftritt, das Oxyd als basisches Salz, oder sogar bisweilen im reinen Zustand abscheidet und sich mit der Säure zu *Hydrat* verbindet.

Auch gegen das *Ammoniumoxyd* tritt das Wasser als Base auf. Wird eine Auflösung von schwefelsaurem *Ammoniumoxyd* längere Zeit gekocht, so wird sie sauer und es verflüchtigt sich freies *Ammoniak*, das durch das Wasser aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure ausgetrieben wird. Die Menge des schwefelsauren Ammoniumoxyds, welches auf diese Weise zersetzt wird, ist freilich nur gering; es gehört indessen das *Ammoniumoxyd* zu den stärkeren Basen, und dieser Erfolg wird hauptsächlich durch die leichte Flüchtigkeit desselben bedingt.

Wendet man die Erklärung für die Zersetzung mancher Salze durch Wasser auf die Theorie der Aetherbildung an, so erhält dieselbe eine grosse Einfachheit. Das saure schwefelsaure *Aethyloxyd*, oder vielmehr die Verbindung des schwefelsauren *Aethyloxyds* mit Schwefelsäurehydrat (die Schwefelweinsäure) erleidet in ihrer Auflösung durch Wasser ähnliche Zersetzungen wie die *Aethyloxydsalze*. Wird sie mit wenig Wasser erhitzt, so erhält man Schwefelsäurehydrat und Aether; wird sie mit mehr Wasser erhitzt, so erhält man statt desselben *Alkohol*.

Digitized by Google

Wird *Alkohol* mit überschüssigem Schwefelsäurehydrat in der Kälte gemischt, so entsteht Schwefelweinsäure, oder eine Doppelverbindung von neutralem schwefelsaurem *Aethyloxyd* mit Schwefelsäurehydrat. Durch die Bildung von schwefelsaurem *Aethyloxyd* werden 2 Atome Wasser frei, eins aus dem Schwefelsäurehydrat, das andere aus dem Alkohol Beim Erhitzen der Mischung scheidet eines dieser freien Atome Wasser das *Aethyloxyd* aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure aus, verbindet sich mit derselben und bildet Schwefelsäurehydrat.

Es ist bekannt, dass Schwefelsäure mehr als ein Atom Wasser aufnehmen kann, um ein Hydrat zu bilden. Ausser dem gewöhnlichen Hydrate mit einem Atom Wasser kennen wir noch ein zweites mit 2 Atomen Wasser, das im krystallisirten Zustande dargestellt werden kann, und das einem basischen schwefelsauren Salze entspricht.

Die Neigung des Schwefelsäurehydrats, noch mehr Wasser aufzunehmen, ist es, welche verhindert, dass der bei der Zersetzung der Schwefelweinsäure entstehende Aether das zweite Atom Wasser aufnimmt und *Alkohol* bildet. Wird aber die Mischung lange und anhaltend gekocht, so verliert das Schwefelsäurehydrat das aufgenommene Wasser, welches dann mit dem Aether gemeinschaftlich abdestilliren kann. Im Anfange der Operation geht daher mit dem abdestillirten Aether wenig oder gar kein Wasser, sondern mit demselben der nicht in Schwefelweinsäure verwandelte Alkohol über; die Menge des übergehenden Wassers vermehrt sich erst bei höherer Temperatur, wenn die Menge des zweiten Hydrats der Schwefelsäure sich vermehrt hat. Die gemeinschaftliche Verflüchtigung von Aether und von Wasser ist daher nicht die Folge eines, sondern zweier chemischer Processe, die neben einander in der kochenden Mischung thätig sind. Wenn einmal Aether sich als solcher ausgeschieden hat, so kann er bekanntlich durch Behandlung mit Wasser nicht in Alkohol verwandelt werden; nur wenn gleichzeitig Aether und Wasser im Abscheidungsmomente in Berührung kommen, verbinden sie sich zu Alkohol.

Es ist eine ziemlich allgemein verbreitete Meinung, dass die Entweichung des Aethers aus einem Gemenge von Alkohol

Digitized by Google

und Schwefelsäure nur durch Kochen des Gemenges und erst bei einer bedeutenden Temperatur von ungefähr 140° C. stattfinde.

In vielen Lehrbüchern der Chemie findet man die Behauptung, dass, wenn ein Gemenge von Schwefelsäure und Alkohol bei einer Temperatur erhitzt wird, bei welcher es nicht kocht, man keinen Aether, sondern nur wasserhaltigen Alkohol erhalte. Diese Behauptung würde, wäre sie richtig, ein wichtiger Einwand gegen die aufgestellte Hypothese sein; sie beruht indessen auf einem Irrthume. Man erhält Aether aus einem Gemenge von Schwefelsäurehydrat und wasserfreiem Alkohol, wenn man dasselbe in einem Wasserbade, selbst bei einer Temperatur, die nicht bis zur Siedehitze des Wassers zu gehen braucht, destillirt. Es ist selbst nicht einmal nöthig, wasserfreien Alkohol zu nehmen, sondern auch wasserhaltigen kann man anwenden, um Aether bei den angeführten Temperaturen aus dem Gemenge zu erhalten.

Am wenigsten genügend lässt sich nach der angeführten Theorie die Thatsache erklären, dass, wenn das Wasser als Base gegen das Aethyloxyd auftritt und dasselbe aus seinen Verbindungen ausscheidet, diese Ausscheidung durch stärkere Basen nicht noch vollkommener bewirkt wird. Aber die Auflösungen der Salze der Schwefelweinsäure mit Kali und Natron können mit überschüssigem Kali behandelt werden, ohne dass dieses das Aethyloxyd abscheidet. Es scheint indessen ein Unterschied zwischen der Doppelverbindung von Schwefelsäure-Hydrat mit schwefelsaurem Aethyloxyd und den übrigen schwefelweinsauren Salzen stattzufinden, indem erstere weit leichter als letztere zersetzt wird.

Digitized by Google

VI.

Ueber die Eigenschaften des fein zertheilten Platins und die Erscheinungen der Aetherbildung.

Von

KUHLMANN.

(Bericht des Hrn. Pelouze aus den Comptes rendus 1839, T. IX, pag. 496 und 571.) *)

Der sonderbaren Eigenschaft, die Döbereiner an dem zertheilten Platin erkannt hat, nämlich ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff zu entzünden, folgten bald mehrere andere bemerkenswerthe Resultate, von welchen wir nur die Umwandlung von Alkohol in Essig, von Holzgeist in Ameisensäure und die Bildung von Ammoniak durch die Berührung des Stickstoffoxyds mit Wasserstoff anzuführen uns beschränken wollen. — Gleichwohl ist seit einigen Jahren noch keine neue bemerkenswerthe Eigenschaft dieses Körpers bekannt geworden, die Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure durch Sauerstoff, unter dem Einflusse des Platinschwammes, ausgenommen. Herr Kuhlmann hat die Aufmerksamkeit auf eine Frage wieder hingeleitet, die ihm allzusehr vernachlässigt schien. Wir werden die wichtigsten Resultate, zu welchen er gelangt ist, auseinandersetzen.

Nicht allein das Stickstoffoxyd bringt, was bekannt war, ohne dass Herr Kuhlmann davon wusste, mit Wasserstoff Ammoniak und Wasser hervor, sondern die 4 andern Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff thun dasselbe.

Noch mehr (die Sache ist merkwürdig durch die Ausdehnung, welche ihr Herr Kuhlmann zu geben gewusst hat), alle Verbindungen des Stickstoffs werden in Ammoniak umgewandelt durch reines oder gekohltes Wasserstoffgas. — Bei der Anwendung des Kohlenwasserstoffs bildet sich ausser Ammoniak noch Blausäure.

Man weiss, dass es oft unmöglich ist, Wasserstoff direct mit mehreren einfachen, nicht metallischen Körpern zu verbinden, wenn auf diese im freien Zustande gewirkt wird. Das zertheilte Platin bringt hier hervor, was Hitze, Elektricität,

*) Vergl. Journ. Bd. XVI, 480.

Digitized by Google

Druck, was Auflösungsmittel und alle den chemischen Process gewöhnlich anregenden Kräfte zu thun nicht im Stande sind. — Wirklich verbinden sich, den Stickstoff ausgenommen, alle gasförmigen oder verdunstungsfähigen Metalloïde, unter dem Einflusse des zertheilten Platins, mit dem Wasserstoff; man darf hiervon selbst das *Cyan* nicht ausnehmen.

Wir haben gesagt, dass alle Stickstoffverbindungen durch einen Ueberschuss von Wasserstoff in Ammoniak verwandelt werden; sie werden Salpetersäure oder salpetrige Säure durch Ueberschuss des Sauerstoffs, was ein merkwürdiges Resultat ist. Man kann so also willkührlich Ammoniak mit Salpetersäure und umgekehrt Salpetersäure mit Ammoniak darstellen.

Herr Kuhlmann glaubt, dass die Chemie in einer vielleicht nur wenig entfernten Zukunft die Eigenthümlichkeit des zertheilten Platins zur leichten Darstellung von dreien in der Industrie viel gebrauchten Verbindungen benutzen werde, nämlich des Ammoniaks, der Salpeter- und Blausäure, oder vielmehr des *Cyaneisenkaliums*. Dieser Chemiker, welcher in dem Departement du Nord mehrere grosse Fabriken eingerichtet hat und der zu Lille seit 15 Jahren mit dem besten Erfolge industrielle Chemie lehrt, ist mehr als jeder Andere in der Stellung, Plane auszuführen, für die er ausserdem noch so voll Eifer ist. Wir wollen über die Zukunft nicht im Voraus urtheilen, dennoch aber bemerken, dass man in vielen Fällen Producte verloren gehen lässt, für deren Abflusswege man oft noch grosse Kosten verwendet, wie Stickstoffoxyd und die rothen Dämpfe bei der Fabrication der Oxal- und Schwefelsäure, und dass Herr Kuhlmann mit solchen Producten besonders operirt, die bis jetzt noch ohne Anwendung sind.

Jeder Tag vermindert die Anzahl der Residuen in den Fabriken; überall versucht man, sie zu benutzen, sie in ihren primitiven Zustand wieder überzuführen oder wenigstens in einen solchen, der, mag er sein, welcher nur immer möglich ist, ihren fernern Gebrauch möglich macht. Und ist es nicht (man verzeihe diese Abschweifung) ein der lebhaftesten Sorgfalt der Chemiker und Manufacturisten würdiger Gegenstand, zu sehen, dass für mehr als 100 Millionen Francs Schwefelsäure, nachdem sie bei der Darstellung der Soda gedient hat, in Europa alljährlich verloren geht?

Digitized by Google

Alle in der Absicht, solchen Sachzustand zu ändern, versuchten Bemühungen geben ein gutes Beispiel und verdienen ermuthigt zu werden. Der zweite Theil des Memoires des Herrn Kuhlmann ist ganz verschieden von dem ersten; er handelt über die so interessante Geschichte des Alkohols und der Phänomene der Aetherbildung.

In einer schon entfernten Zeit versuchte man die Anwendung der Chlorüre zur Aetherbildung mit Erfolg. Macquer sagt in seinem *Dictionnaire de Chimie (vol. II., pag. 92. 2. édition de 1778)*, dass Zinnchlorid mit Alkohol Hydrochloräther hervorbringt. Thénard hat in den *Mémoires de la société d'Arcueil (p. 117, T. 1.)* gezeigt, dass die meisten der Chlorüre fähig sind, auf Alkohol einzuwirken und ihn in Hydrochloräther umzuwandeln. In der neuesten Zeit hat Masson, indem er die Wirkung des Zinkchlorürs auf Alkohol einer neuen Prüfung unterwarf, gezeigt, dass hieraus sich nicht Hydrochloräther, wie Bormes geglaubt, sondern Schwefeläther bildete. *)

Fluorbor und Fluorsilicium sind ebenfalls als fähig, Alkohol in Schwefeläther zu verwandeln, bezeichnet worden. Gleichwohl sind, die Säuren ausgenommen, deren Wirkung auf den Alkohol mit vieler Sorgfalt studirt worden ist, alle andern Arten der Aetherbildung von den Chemikern vernächlässigt worden. Herr Kuhlmann hat diese Lücke auszufüllen gesucht und seine Bemühungen sind mit dem grössten Erfolge gekrönt worden. Die Arbeit, welche er der Akademie vorgelegt hat, ist voll von wichtigen Thatsachen und neuen Beobachtungen, welche seinen Namen der Geschichte des Alkohols lange verbinden werden.

Wir werden kurz die hauptsächlichsten der von diesem geschickten Chemiker beobachteten Thatsachen zusammenstellen:

Das wasserfreie Zinnchlorid verbindet sich mit Alkohol in mehreren Verhältnissen. Die daraus hervorgehenden Verbindungen sind glänzend, farblos, leicht krystallisirbar. Das Wasser zersetzt sie schnell und trennt den Alkohol und das Zinnchlorid, welche es beide auflöst. Es verhält sich wenigstens diese Auflösung als eine Mischung der beiden vorhergehenden Substanzen.

---

*) Von einigen anderen Substanzen ist diess gleichfalls von mir nachgewiesen worden. R. F. Md.

Digitized by Google

Die Verbindung des Zinnchlorids mit absolutem Alkohol findet plötzlich und unter grosser Wärmeentwickelung statt. Sie wird mit derselben Leichtigkeit bei elastisch und bei tropfbar flüssigem Zustande dieser Körper bewirkt. Die Wirkung der Wärme auf das alkoholische Zinnchlorid ist mit einer genauen Sorgfalt von Herrn Kuhlmann studirt worden, und in der That bietet hier gerade diese Verbindung das grösste Interesse dar. Eine Mischung von einem Ueberschusse an absolutem Alkohol und Zinnchlorid giebt bei einer 140° nahen Temperatur eine beträchtliche Menge Schwefeläther. Herrscht im Gegentheil in der Mischung das Zinnchlorid vor, so erscheinen andere Producte, nämlich Hydrochloräther, ölbildendes Gas und süsses Weinöl. Aehnliche Resultate finden sich beim Alkohol abs. mit wasserfreien Eisen- und Antimonchloriden. Die Aetherbildung geht also noch bei ungefähr 140° vor sich, wenn man mit einem Ueberschusse an Alkohol operirt, und in diesem Falle erhält man immer Schwefeläther. — Die Aetherbildung durch Eisenchlorid ist merkwürdig rein; der Aether, welcher sich schon bei ungefähr 130° bildet, nimmt nicht merklich Wasser mit, und man sieht mit ihm weder ölbildendes Gas noch süsses Weinöl erscheinen. Jenes Salz ist von allen bekannten Körpern vielleicht dasjenige, welches den reinsten Aether und mit der grössten Leichtigkeit giebt. Der Versuch, der sehr schön ist, erfordert kaum einige Minuten, und man kann keinen bessern wählen, um in einem Vortrage die Umwandlung des Alkohols in Schwefeläther zu zeigen. — Herr Kuhlmann hat in den 3 Chlorüren, von denen eben die Rede war, noch eine andere gemeinsame Eigenschaft, nämlich sich direct mit Schwefeläther zu verbinden, entdeckt. — Arsenikchlorür hat ihm durch seine Berührung mit Alkohol keinen Aether gegeben. Aluminiumchlorür brachte im Anfange der Destillation nur einen mit wenig Chlorür gemischten Alkohol hervor, aber bei einer Temperatur von 180 — 200° entwickelte sich eine ziemlich grosse Quantität Hydrochloräther. — Die gasförmigen Fluorkiesel- und Fluorborsäuren werden in beträchtlicher Quantität von dem Alkohol abs. absorbirt. Die daraus hervorgehenden Verbindungen werden bei einer Temperatur von ungefähr 140°, welche daraus Schwefeläther abscheidet, zersetzt. Die Aetherbildung ist bei weitem schwieriger mit dem ersten dieser beiden

Digitized by Google

Gase. *) Alle diese Chlor- und Fluorverbindungen verbinden sich übrigens direct mit dem Aether, wie die 3 ersten Körper, von denen wir gesprochen haben. Alle diese Aetherverbindungen sind flüchtig und durch Wasser schnell zersetzbar.

Holzgeist, dem Alkohol substituirt, verhält sich in allen schon abgehandelten Reactionen auf analoge Weise.

Herr Kuhlmann hat seine Untersuchungen nicht auf die Prüfung der Säuren und elektro-negativen Chlorüre beschränkt. Er hat gefunden, dass viele andere wasseranziehende Körper mit Alkohol, Schwefeläther, Holzgeist und Methylenhydrat bestimmte und krystallisirbare Verbindungen zu bilden ebenfalls im Stande sind. Solcher Art sind besonders die meisten wasserfreien alkalischen und erdigen Oxyde. Die Einwirkung der Wärme auf solche Alkoholate giebt keine Spur von Aether. Ihre Zersetzung geht bei meistens sehr hohen Temperaturen vor sich, und die organische Materie scheint sich eben so zu zerstören, als wenn man dieselbe allein erhitzte.

Alles zusammengefasst, ist Herr Kuhlmann durch seine Versuche zu folgenden Schlüssen geführt worden:

Alkohol und Aether gehen eine grosse Anzahl von Verbindungen ein, in welchen sie eine dem Wasser in den Hydraten analoge Rolle zu spielen scheinen.

Wenn Alkohol und Aether als elektro-negatives Element in die Verbindungen eingehen, geben diese, durch Hitze zersetzt, niemals Aether.

In Gegenwart starker Säuren und einer grossen Anzahl von Chlorüren, welche die Rolle der Säuren spielen, bilden Alkohol und Holzgeist das elektro-positive Element der Verbindungen, und in diesem Falle bildet sich, wenn diese Verbindungen mit einem Ueberschuss von Alkohol dargestellt worden sind, immer Schwefeläther oder Methylenäther, und zwar, was merkwürdig ist, bei derselben Temperatur, welche bei der Aetherbildung durch Schwefelsäure beobachtet worden ist. Es scheint die Temperatur von 140° diejenige zu sein, bei welcher die Harmonie zwischen den den Alkohol zusammensetzenden Elementen unter dem Einflusse wasseranziehender Körper am leichtesten gestört wird. **)

*) Vergl. Journ. Bd. XIII, 499.

**) Vergl. hierüber: Rose, neue Theorie der Aetherbildung.

Digitized by Google

Es ist ebenso sehr merkwürdig, dass, auf welche Art man immer den Aether darstelle, durch wasserfreie oder wasserhaltige Säuren, durch Chlor- oder Fluorverbindungen, dieselben Proportionen Alkohol immer zu demselben Resultate führen, dass man z. B. einen Ueberschuss davon haben muss, um Schwefeläther zu erhalten, während Ueberschuss des elektro-negativen Körpers, Chlorür oder Säure, nur Kohlenwasserstoffverbindungen und mehr Hydrochloräther hervorbringt, wenn man mit einem Chlorür gearbeitet hat.

Wir haben die Hauptversuche des Herrn Kuhlmann wiederholt und ihre Genauigkeit constatirt. Dieselben sind zahlreich und wichtig und wir halten sie geradezu für einen Gewinn der Wissenschaft. Es fehlt jener Arbeit zur Vollständigkeit nur die Analyse der bestimmten Verbindungen, welche er entdeckt hat; wir wissen, dass er sich mit denselben beschäftigt.

* * * *

(Ibid. pag. 571.)

Ich habe gefunden, dass der Schwefeläther es nicht allein ist, der in Gegenwart von Säuren und wasserfreien Chloriden die Rolle der Base spielen könne; dass auch Hydrochloräther und, allem Anscheine nach, auch noch andere Aetherarten dasselbe im Stande sind. Wasserfreie Schwefelsäure hat eine ganz besondere Wirkung auf Hydrochloräther; die saure Verbindung, welche man erhält, giebt, mit Wasser in Verbindung gebracht, eine ätherartige Zusammensetzung, welche sich durch ihre Eigenschaften dem Chlorkohlenoxydäther nähert. Die saure Flüssigkeit, nach der Trennung von dem ätherartigen Producte, giebt mit Baryt Krystalle, welche ich für schwefelweinsauren Baryt halten zu müssen glaube.

Ich hatte in meiner Arbeit weniger die Darstellung von Schwefeläther durch die Einwirkung von Chloriden auf Alkohol zu zeigen die Absicht, da diess schon von mehreren Chemikern geschehen ist, als das Studium der diesen Process begleitenden Umstände. Ich habe mich übrigens davon überzeugt, dass das ätherartige Product, welches ich nach meinen ersten Versuchen für reinen Schwefeläther gehalten hatte, in der Mehrzahl der Fälle auch Hydrochloräther enthält.

Digitized by Google

Das passendste Verhältniss, freie (nicht mit Chloriden verbundene) Aetherarten zu bilden, ist, für die Darstellung des Aethers aus Zinnchlorid, das von 2 Atomen dieses Körpers zu 3 Atomen absolutem Alkohol. Wendet man 2 Atome Zinnchlorid und 1 Atom Alkohol an, so destillirt wasserfreies Chlorid vor der Aetherbildung über, und es bildet sich kein Schwefeläther. Wendet man im Gegentheil 2 Atome Alkohol auf 1 At. Chlorid an, so geht ungefähr ¼ des Alkohols vor der Aetherbildung über.

Was Eisenchlorid betrifft, so muss man 2 Atome Alkohol auf 1 Atom Chlorid anwenden; wird eine grössere Quantität Alkohol genommen, so scheidet sich der Ueberschuss vor der Aetherbildung ab.

Es scheint hieraus hervorzugehen, dass die Aetherbildung durch Chloride auf der Zersetzung der neutralen oder basischen Salze beruhe, welche durch die Wirkung der Hitze in den Zustand saurer Salze übergehen, und dann durch ihre Zersetzung Producte, von den im Anfange erhaltenen verschieden, hervorbringen. Die Aetherbildung würde für diese Körper dann einige Analogie mit der Umwandlung der neutralen schwefel- und phosphorsauren Ammoniaksalze in saure durch Hitze darbieten.

Diese Art scheint sich wesentlich von der zu unterscheiden, welche den Aether aus Schwefelsäure und Alkohol entstehen lässt, indem man in dem letzteren Falle die Production des Aethers als das Resultat der Zersetzung einer doppeltschwefelsauren Verbindung ansieht.

Man hat gezeigt, dass absoluter Alkohol, mit wasserfreier Schwefelsäure gesättigt, bei Einwirkung von Hitze keinen Aether gebe; ich habe dieses Resultat vollkommen richtig gefunden. Aber da ich mich bei den Versuchen mit den Chloriden davon überzeugt hatte, dass ein Ueberschuss an Alkohol einen mächtigen Einfluss auf die Aetherbildung habe, machte ich einige Versuche, deren hauptsächlichste Resultate hier folgen:

2 Atome wasserfreier Schwefelsäure und 1 Atom Alkohol abs. geben keine Spur von Aether,

1 Atom wasserfreier Schwefelsäure und 1 Atom Alkohol haben mir an Aether den 4ten Theil des Gewichts des Alkohols gegeben,

Digitized by Google

4 Atome wasserfreier Schwefelsäure und 3 Atome Alkohol gaben mir 44 Theile Aether für 100 des angewandten Alkohols.

Diese Thatsachen verdienen, wie ich glaube, die Aufmerksamkeit der Chemiker. Findet die Aetherbildung in diesem Falle auch durch die Umwandlung der neutralen Alkoholsalze in saure statt, oder muss man, um sich den Bedingungen der gegenwärtigen Theorie zu nähern, annehmen, dass sich die doppeltschwefelsaure Verbindung des Alkohols, um eine gewisse Menge Aether zu liefern, in dem Augenblicke ihrer Zersetzung im Zustande eines neutralen schwefelsauren Salzes befinden müsse, damit die durch die Zersetzung eines Theils des Alkohols frei werdende Säure kein Hinderniss bei der Bildung des Aethers aus den übrigen Theilen werden und deren Umwandlung in ölige Kohlenwasserstoffverbindungen und ölbildendes Gas herbeiführen könne?

Diese letztere Hypothese scheint mir die den Thatsachen am meisten entsprechende zu sein; denn durch die Einwirkung der Hitze auf die von 1 Atom wasserfreier Schwefelsäure und 1 Atom Alkohol absol. gebildete Verbindung geht zuerst bei der Destillation ein wenig Alkohol über, ungefähr $\frac{1}{3}$ von der Gesammtmenge.

VII.

Ueber Bildung der Lampensäure.

Von

R. F. MARCHAND.

Die Lampensäure, welche nach den Versuchen von Stas und Martens *(Journ. B. XIX.)* ein Gemenge von Essigsäure, Ameisensäure und Aldehydsäure ist, Bestandtheile, die ihr gegenseitiges Verhältniss ändern, je nach der Temperatur, welche der erzeugende Platindraht besitzt, erhält man sehr leicht von constanter Mischung, welche man nach Willkühr fast genau bestimmen kann, wenn man den Leidenfrost'schen Versuch mit Alkohol oder Aether anstellt. Lässt man auf eine glühende Platinschale Alkohol und Aether tropfen, so zeigt sich das Leidenfrost'sche Phänomen augenblicklich. Die Flüssigkeit rollt auf der glühenden Metallfläche hin und her, ohne stark zu ver-

Digitized by Google

dampfen, indem sie die bekannten Figuren bildet, welche u. A. auch Böttcher beschrieben hat. Man kann die Producte der Verdampfung leicht auffangen, wenn man eine tubulirte Retorte, deren Boden abgesprengt ist, über die Schale stützt. Die Flüssigkeit sammelt sich in dem Halse an und kann aufgefangen werden. Durch den Tubulus giesst man von Neuem Flüssigkeit hinzu, und so kann man sich in kurzer Zeit viel von der verdampften Substanz verschaffen. Man überzeugt sich sehr leicht bei näherer Untersuchung, dass diese nicht mehr Alkohol ist, sondern alle Eigenschaften der Lampensäure besitzt. Die Zusammensetzung oder vielmehr die Mischung der einzelnen Bestandtheile der Lampensäure ist verschieden, je nach der Temperatur, welche die Schale besitzt, und zwar eben so, wie sie durch die Temperatur des Platindrahts modificirt wird. Um zu sehen, ob die Platina besonders geeignet sein möchte, diese Erscheinungen hervorzurufen, habe ich auch gläserne, porcellanerne, *blanke* kupferne und eiserne Schalen angewendet, und zwar ganz mit demselben Erfolge. Dieselben müssen indessen polirt sein und dürfen keine rauhe Oberfläche dar bieten. In diesem Falle kommt der Leidenfrost'sche Versuch gar nicht zu Stande; man kann ihn gleichfalls nicht hervorbringen, wenn man auf die Platinschale Glaspulver oder Sand schüttet.

Die Temperatur, welche der Alkohol dabei annimmt, richtet sich (wie es auch bei dem Wasser der Fall ist) nach der Hitze der Schale und der Grösse des Tropfens. Beim Wasser fand ich sie sehr genau bei 82° C. beginnend und bis auf 95°, endlich 100° steigend. Ist diese Temperatur erreicht, so endet der Versuch durch Sieden des Wassers. Beim Alkohol finden ähnliche Erscheinungen statt. Man hat zuerst eine Temperatur von 60°, welche endlich bis auf den Siedepunct der Flüssigkeit steigt. Ist diess geschehen, so entzündet sich meist der Alkokol. Ehe die Entzündung eintritt, nimmt man leichte blaue Flammen wahr, welche Döbereiner bei der Verdampfung des auf heisse Platten getropften Aethers bemerkt hat. Diesen Versuch habe ich gleichfalls wiederholt und, wie zu erwarten, auch die Bildung der Lampensäure dabei bemerkt.

Ich muss mich gegen einen Verdacht verwahren, welcher gegen mich durch diese Versuche erweckt werden könnte; nämlich den, dass ich den Leidenfrosts'chen Versuch durch ei-

Digitized by Google

ne Zersetzung der angewendeten Flüssigkeit erklären wollte. Diese Erklärung ist bekanntlich versucht worden, und namentlich deshalb, weil bei Anwendung der Schwefelsäure die ausgestossenen Dämpfe nicht zum Husten reizten. Die Menge der verdampfenden Flüssigkeit ist indessen so ungemein gering, dass darin viel eher als in der Zerlegung der Substanz der Grund gesucht werden muss. Ich habe den Versuch zum Ueberflusse angestellt, die verdampfenden Säuren zu prüfen, indem ich Baumwolle, die mit Ammoniakflüssigkeit befeuchtet war, darüber hing. Ich konnte nachher keine andere Säure als Schwefelsäure darin entdecken. Buff's Repulsionserklärung *(Poggend. Ann. XXI, p. 591)* ist so vollständig, dass man keine andere suchen darf. Die Bildung der Lampensäure beruht nur darauf, dass der unzersetzte Dampf des Alkohols über die glühende Metallfläche hinstreicht und dort, in einer gewissen Entfernung von derselben, oxydirt wird, wie es auch bei dem Platindraht stattfindet. Würde in beiden Fällen der Dampf mit der Metallfläche in unmittelbarer Berührung sein, so würde er sich wirklich entzünden. Beide Versuche sind also eine Unterstützung für Buff's Erklärung.

VIII.

Ueber einige Producte aus dem Holzgeiste.

Von

LOEWIG.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Wird essigsaurer Holzäther ($C_4 H_6 O_3 + C_2 H_6 O$) mit fein geriebenem Kalihydrat zusammengebracht, so wird er augenblicklich zersetzt. Es scheidet sich ein blendend weisses Salz aus, während Holzgeist gebildet wird. Das Salz, welches sich ausscheidet, ist ein Doppelsalz von 6 At. essigsaurem Kali und 1 At. essigsaurem Holzäther. Der *Xylit* (Liebig's Holzgeist) in seinem reinsten Zustande, d. h. vollständig von jeder Spur Holzgeist befreit, ist eine Verbindung von 2 At. Holzäther und 1 At. unteracetyliger Säure $= 2 (C_2 H_6 O) + 2(C_4 H_6 O_3)$. Die unteracetylige Säure enthält auf 2 At. Acetyl 3 At. Sauerstoff und sättigt 2 At. Basis. Wird der Xylit mit Kalihydrat behandelt, so scheidet sich gleichfalls ein blendend

Digitized by Google

weisses Salz aus, bestehend aus 3 At. unteracetyligsaurem Kali + 1 At. unteracetyligsaurem Holzäther (Xylit), während Holzgeist gebildet wird. Bleibt das Kalihydrat längere Zeit mit dem Xylit in Berührung, so löst sich das anfangs gebildete unteracetyligsaure Kali wieder auf, und beim Vermischen mit Wasser scheidet sich ein dunkelbraunes Oel ab, welches aus 4 eigenthümlichen Verbindungen besteht. Das unteracetyligsaure Kali entzieht nämlich einem Theil der unteracetyligen Säure des Xylits Sauerstoff und geht in essigsaures Kali über. Die reducirte unteracetylige Säure bleibt mit dem Holzäther verbunden. Zuerst entsteht Acetyloxyd-Holzäther $= C_2 H_6 O + C_4 H_6 O$. Diese Verbindung haben Weidemann und Schweitzer *Mesit* genannt. 3 At. Xylit $C_{36} H_{72} O_{15}$
+ 1 At. unteracetyligs. Kali $C_8 H_{12} O_3 + 2$ KO

$C_{42} H_{84} O_{18} + 2$ KO.

6 At. Mesit $C_{36} H_{72} O_{12}$
2 At. essigs. Kali $C_8 H_{12} O_6 + 2$ KO

$C_{42} H_{84} O_{18} + 2$ KO.

Später wird auch dem Mesit Sauerstoff entzogen, welcher ebenfalls zur Bildung von Essigsäure angewendet wird, und der Mesit geht dann in Xylitnaphtha über $= C_2 H_6 O + C_4 H_6 O^1/_2$.

5 At. Mesit $C_{30} H_{60} O_{10}$
1 — Kali $+$ KO

$C_{30} H_{60} O_{10} +$ KO

bilden:

4 At. Xylitnaphtha $C_{24} H_{48} O_6$
1 At. Holzäther $C_2 H_6 O$
1 At. essigsaures Kali $C_4 H_6 O_3 +$ KO

$C_{30} H_{10} O_{10} +$ KO

Wird Xylitnaphtha mit Kalihydrat behandelt, so scheidet sich sogleich $K O + C_4 H_6 O^1/_2$ aus, während Holzgeist entsteht. Wird das Kalisalz in Wasser gelöst, so enthält das Wasser Kalihydrat, während ein Harz $= C_4 H_6 O^1/_2$ sich abscheidet. Dieses Harz ist das Aldehydharz von Liebig. Wir haben es *Xylit-Harz* genannt. Wird jedoch die Verbindung $KO + C_4 H_6 O^1/_2$ mit der atmosphärischen Luft in Berührung ge-

Digitized by Google

lassen, so geht sie vollständig in essigsaures Kali über. Das Xylit-Harz ist demnach eine polymere Verbindung von Acetyloxydul. Wirkt hingegen das Kalihydrat längere Zeit auf die Xylitnaphtha ein, so entsteht Xylit-Oel, Holzäther-Kali und Holzgeist. 6 At. Xylitnaphtha + 3 At. Kalihydrat =

$$C_{36}\ H_{72}\ O_9 + H_6\ O_3 + 3\,KO =$$
$$C_{36}\ H_{78}\ O_{12} + 3\ KO$$

verlieren 1 At. Sauerstoff und

bilden 2 At. Xylit-Oel = $C_{24}\ H_{36}\ O_2$ + 3 At. Holzäther-Kali $C_6\ H_{18}\ O_3$ + 3 KO + 2 At. Holzgeist $C_6\ H_{24}\ O_6$ = $C_{36}\ H_{78}\ O_{11}$ + 3 KO. Der Sauerstoff wird zur Bildung der Essigsäure verwendet. Wird reines Xylit-Oel mit Kalihydrat behandelt, so entsteht etwas Essigsäure und ein Harz = 4 ($C_4\ H_6$) + O.

Bei Einwirkung des Kaliums auf Xylit werden ganz dieselben Producte gebildet. Im Anfange entsteht unteracetyligsaures Kali, Mesit und Holzäther-Kali. Das Kalium entzieht einem Atom unteracetyliger Säure 2 At. Sauerstoff. Dadurch entsteht Essigsäure, welche mit dem Holzäther Mesit bildet. Ein At. Kali verbindet sich mit unteracetyliger Säure und das andere Atom mit Holzäther.

5½ At.	Xylit	$C_{30}\ H_{60}\ O_{12,5}$
2	Kalium	2 K
		$C_{30}\ H_{60}\ O_{12,5}\ K_2$

bilden

4 At. Mesit	$C_{24}\ H_{48}\ O_8$
½ unteracetyligsaures Kali	$C_4\ H_6\ O_{2,5}\ K$
1 Holzäther-Kali	$C_2\ H_6\ O_2\ K$
	$C_{30}\ H_{60}\ O_{12,5}\ K_2$.

Dauert die Einwirkung des Kaliums länger, so entzieht das Kalium dem zuerst gebildeten Mesit Sauerstoff und es entsteht Xylitnaphta und diese geht dann in Xylit-Harz und Xylit-Oel über. Die Untersuchungen, welche ich vor einigen Jahren über die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist bekannt gemacht habe, beziehen sich nicht auf diesen, sondern auf Xylit, den ich

Digitized by Google

damals für Holzgeist hielt. Ich beging damals den Fehler, keine Analyse damit anzustellen.

Die Oele, die ich beschrieben habe, sind Xylitnaphta und Xylit-Oel. Reiner Holzgeist entwickelt, mit Kalium in Berührung gebracht, augenblicklich Wasserstoffgas wie Weingeist unter Bildung von Holzäther-Kali. Alles, was ich in meiner „*organischen Chemie*“ über die Einwirkung des Kaliums auf Holzgeist gesagt habe, bezieht sich auf Xylit. Um diese Verhältnisse in's Reine zu bringen, waren über 100 Analysen nöthig. Bei der Einwirkung von Schwefelsäurehydrat in der Kälte auf Xylit finden ganz ähnliche Erscheinungen statt. Es entsteht Holzäther-Schwefelsäure. Die unteracetylige Säure, welche sich abscheidet, zerfällt in Xylit-Harz und in Essigsäure. Nebenbei entsteht jedoch noch Mesit, Xylitnaphtha u. s. w. Bringt man Essigäther (Acetyloxyd) mit Kalium zusammen, so entsteht augenblicklich unteracetyligsaures Kali und Holzäther-Kali. Wird die Mischung in Wasser gelöst, so entweicht Weingeist. Wird das unteracetyligsaure Kali unter eine mit Sauerstoff gefüllte Glocke gebracht, so steigt das Quecksilber augenblicklich in die Höhe und man hat essigsaures Kali. Diese Versuche beweisen, dass organische Säuren eben so reducirt werden können wie die unorganischen, sie führen deshalb die organische Ch mie der unorganischen einen guten Schritt näher und widerlegen zugleich die Hypothese der Wasserstoffsäuren. Auch habe ich die Bildung des Kohlensäure-Aethers aus Kleeäther in's Reine gebracht. 2 At. Kleeäther + 1 At. Kalium bilden 1 At. Kohlensäure-Aether + 1 At. Aether und 3 At. Kohlenoxyd.

IX.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Mercaptan.

Von
LOEWIG.

(Aus einem Schreiben an Marchand.)

Zürich, den 27. Nov. 1839.

— — — Bei der ersten Einwirkung der Schwefelsäure auf das Mercaptan entsteht eine rothe Flüssigkeit; diess ist eine Verbindung von Mercaptan mit Stickstoffoxyd und kann

Digitized by Google

auch direct erhalten werden. Dann bildet sich schwefligsaures Schwefeläthyl. $C_4 H_{10} S + SO_2 =$

Berechnet.		Gefunden. 1.	2.
$C_4 = 31{,}54$	C	30,99	31,43
$H_{10} = 6{,}43$	H	6,44	6,70
$O_2 = 20{,}58$	O	21,05	20,35
$S_3 = 41{,}45$	S	41,52	41,52.

Dieser Aether ist ölig, besitzt einen höchst unangenehmen Geruch und siedet bei 140°. Bei weiterer Behandlung des schwefligsauren Schwefeläthyls mit Salpetersäure wird nichts weiter als Sulfäthylschwefelsäure gebildet. Ich habe eine grosse Reihe von Salzen der letzteren Säure analysirt und meine schon früher angegebene Formel bestätigt gefunden. Aus $C_4 H_{10} S + SO_3$ wird also $C_4 H_{10} \left\{ \begin{matrix} S \\ O \end{matrix} \right. + SO_3$. *(Poggend. Ann. B. 47. p. 156).*

Wird das schwefligsaure Schwefeläthyl mit Kalilauge gekocht, so zerfällt es in Zweifach-Schwefeläthyl, Weingeist und eine neue Säure $= C_4 H_{10} S_4 O_6 = C_4 H_{10} S_2 + 2 S O_3$ oder in eine Verbindung von Doppelt-Schwefeläthyl mit 2 At. Schwefelsäure. Diese Säure sättigt 2 Atome Basis, während die Sulfäthylschwefelsäure nur 1 At. sättigt.

7 At. schwefligsaures Schwefeläthyl $C_{28} H_{70} S_{14} O_{14}$
zerfallen in

2 At. der neuen Säure	$C_8 H_{20} S_8 O_{12}$
3 At. Zweifach-Schwefeläthyl	$C_{12} H_{30} S_6$
2 At. Aether (mit dem Wasser Alkohol bildend)	$C_8 H_{20} O_2$
	$C_{28} H_{70} S_{14} O_{14}$.

Ausser diesen Verbindungen habe ich mit Weidemann noch $(C_2 H_4) S$; $(C_2 H_4) S_2$ und $(C_2 H_4) S_5$ dargestellt und analysirt. Das Fünffach-Schwefelätherin wird erhalten, wenn Fünffach-Schwefelkalium und Chloräther in Weingeist gelöst werden. Bei Anwendung von Dreifach-Schwefelkalium entsteht dieselbe Verbindung; zugleich aber wird noch ein Doppelsalz gebildet, bestehend aus $(C_2 H_4) S + KS$. Diese Verbindung liefert bei der Zersetzung mit einer Säure $(C_2 H_4) S + SH_2$, d. h. Aetherinmercaptan. Zwei At. Dreifach-Schwefelkalium zerfallen also in $KS + KS_5$.

KS_5 giebt Fünffach-Schwefelätherin und 2 At. KS ge-

Digitized by Google

ben mit $(C_2 H_4) Cl_2$, $(C_2 H_4) S + KS$ und KCl_2. Dieselbe Verbindung wird erhalten, wenn Einfach-Schwefelkalium und Chlorätherin in Weingeist mit einander in Berührung kommen.

X.

Ueber Pectin und pectische Säure.

Herr Poumarède theilt der Akademie (*Compt. rend. IX, p. 660*) mit, dass er bei seinen Untersuchungen über die chemische Zusammensetzung des vegetabilischen Gewebes zu dem Schlusse gelangt sei, dass die bis jetzt unter dem Namen *Pectin* bekannte Substanz, ein organisirtes Gewebe sei; dass das Zellgewebe der Früchte, Wurzeln, Stengel, Rinden nichts Anderes als Pectin sei, dass die pectische Säure in den Pflanzen nicht fertig gebildet sei, sondern durch die Einwirkung fremder Reagenzien entstehe, dass endlich der Farbestoff dieser Substanz völlig fremd sei.

XI.

Farben der Alten.

Herr Texier hat Farben untersucht, welche er von in Athen ausgegrabenen Gemälden abgenommen hat, und gefunden, dass es dieselben sind, welche wir heut zu Tage auch anwenden. Das Blau fand er bestehend aus kohlensaurem Kupferoxyd, das Roth aus Eisenoxyd, das Gelb aus Bleioxyd und das Schwarz endlich aus Kohle. (*Compt. rend. VII, p. 1100.*)

Digitized by Google

XII.

Ueber die Reduction des chromsauren Bleioxydes.

Von

R. F. MARCHAND.

Durch Richardson ist das chromsaure Bleioxyd bei der organischen Analyse öfter statt des Kupferoxydes angewendet worden. In manchen Fällen gewährt dasselbe entschiedenen Vortheil, besonders bei Substanzen, welche Chlor, Jod und vorzüglich welche Brom oder Schwefel enthalten. Erdmann und ich, wir haben es öfter in diesen Fällen benutzt, indem wir uns des Hess'schen Apparates bedienten, und dabei die Bemerkung gemacht, dass das reducirte chromsaure Bleioxyd nachher wieder Sauerstoff absorbire und nun von Neuem angewendet werden konnte. Dieser Umstand veranlasste mich, einige Versuche über die Reduction dieses Salzes anzustellen.

Das chromsaure Bleioxyd, welches zu diesen Versuchen diente, war durch Fällung von salpetersaurem Bleioxyd mit überschüssigem *sauren chromsauren Kali* und sehr sorgfältiges Auswaschen bereitet worden. Vor dem Versuche wurde das Salz erhitzt, so dass es vollkommen trocken angewendet wurde. Bei dem Erhitzen nimmt bekanntlich das Bleisalz eine dunkelrothe Farbe an, welche sich selbst dem Zinnoberroth nähern kann; nach dem Erkalten verschwindet sie völlig, und das Salz sieht dann eben so orangegelb aus wie vorher, wenn es nicht bis zum Schmelzen gekommen war. Ist diess geschehen, so ist es eine dunkelbraune Masse, welche ein gelbbraunes Pulver giebt. Kühlt man das schmelzende Salz sehr schnell ab, indem man kaltes Wasser darauf giesst, so nimmt es eine rothe Farbe an, welche sich nicht weiter verändert und auch im Pulver ähnlich erscheint.

Digitized by Google

Manche Personen meinen, dass man bei der organischen Analyse, wenn man mit chromsaurem Bleioxyde verbrennt, eine sehr starke Hitze anwenden müsse, um die Verbrennung zu bewirken. Diess ist ein Irrthum, indem sowohl Kohle als Wasserstoff das chromsaure Salz sehr leicht reduciren; will man freilich zuletzt Sauerstoffgas entwickeln, so muss die Temperatur eine sehr hohe sein, weil zu diesem Ende das Salz schmelzen muss. Dass dieser Umstand indessen nothwendiger Weise andere Unbequemlichkeiten, wenn nicht Fehler herbeiführen muss, sieht man sehr leicht.

Erhitzt man chromsaures Bleioxyd in einem Wasserstoffstrome, so beginnt bei einer nicht sehr hohen Temperatur, welche noch lange nicht die Glühhitze erreicht hat, das Salz zu erglühen, während eine grosse Menge von Wasser gebildet wird. Die gelbe Farbe des Salzes verschwindet dabei gänzlich und geht in eine schwarze über, während man darin kleine Metallkügelchen zerstreut findet, welche oft so klein sind, dass man sie mit der Loupe aufsuchen muss.

3,049 Grm. verloren dabei 0,307 Grm. oder 10,07 % Sauerstoff. Dieser Verlust kann durch ein anhaltenderes und stärkeres Erhitzen gesteigert werden.

1,91 Grm. verloren in einem anderen Versuche 0,224 Grm. oder 11,8 % Sauerstoff. Bei der ersten Reduction dieser Probe wurde die Temperatur niedrig gehalten, dabei verlor sie 0,2045 Grm. oder 10,7. Sodann wurde über das reducirte Salz Sauerstoff geleitet, während es erhitzt wurde. Schon bei einer gelinden Einwirkung der Wärme verbrannte die Masse mit sehr lebhaftem Glanze und nahm dabei eine braune Farbe, wenigstens theilweise, an, welche nach dem Erkalten sehr deutlich hervortrat. Es fand dabei eine Gewichtszunahme von 0,133 Grm. Sauerstoff statt, welche von der angewandten Masse (1,91) 7,0 % beträgt. Zu bemerken ist, dass sich bei dieser Oxydation zugleich ein wenig Wasser bildet, obwohl nur immer einige Milligrammen. Es rührte diess davon her, dass Wasserstoff in den Poren des reducirten Rückstandes condensirt worden war, welches indessen nur eine höchst geringe Menge betragen konnte. Durch Glühen in einem Kohlensäurestrome wird es vollkommen ausgetrieben.

Die oxydirte Masse 1,839 Grm., welche jetzt also erst

Digitized by Google

3,7 % Sauerstoff verloren hatte, wurde wieder im Wasserstoff reducirt; sie verlor dabei 0,152 Grm. Diess sind von der ganzen Menge 8 %. Durch Glühen im Sauerstoffgase, welches dieselben Erscheinungen wie vorher veranlasste, nahm die Masse 0,128 Grm. auf; also weniger als zuvor. Eine abermalige Reduction bei sehr starker Hitze gab jetzt einen gleichen Verlust von 0,128 Grm., während indessen eine wiederholte Oxydation nur noch eine Gewichtszunahme von 0,119 Grammen herbeiführte. Diese wurden durch Wasserstoffgas wieder ausgetrieben, ohne dass mehr Sauerstoff daraus hätte entfernt werden können.

Betrachten wir diese Versuche, indem wir nur die Endpuncte derselben in's Auge fassen, so finden wir, dass, wie gesagt, 1,91 Grm. im Ganzen 0,224 Grm. = 11,8 % verloren haben, während die letzte Oxydation nur 0,119 Grm. oder 6,2 % (von 1,91) hinzuführen konnte. In dem chromsauren Bleioxyde sind enthalten 19,54 % Sauerstoff, gleich vier Atomen. $\ddot{C}r\ \dot{P}b$. Es betragen davon 11,8 % also 2,4 Atome, oder fast $^3/_5$ des ganzen Sauerstoffgehaltes. Diese würden 12,2 % sein. Die Reduction, wenn sie vollständig ist, findet also so statt, dass alles Bleioxyd zu metallischem Blei, alle Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird.

$$\begin{array}{r} 2\,Cr + 6\,O \quad 2\,Pb. + 2O \\ 3\,O \qquad\quad 2O \\ \hline 2\,Cr + 3\,O, 2\,Pb. \end{array}$$

Bei der Oxydation durch Sauerstoffgas wird ungefähr die Hälfte des verlorenen Sauerstoffs wieder ersetzt, und zwar um so leichter geschieht diess, wenn das metallische Blei nicht durch zu starke Hitze zusammengeschmolzen ist und sich vielmehr in fein vertheiltem Zustande befindet. Aber nicht allein das Blei, sondern auch das Chromoxyd ist im Stande, Sauerstoff aufzunehmen. Wird Chromoxyd für sich im Sauerstoffgase erwärmt, so kann man es nicht in Chromsäure verwandeln. Sehr leicht geschieht diess bekanntlich bei Anwesenheit von Alkalien. Ich vermuthete daher, das Bleioxyd könne sich ähnlich den Alkalien in dieser Beziehung verhalten. Um ein recht inniges Gemenge von Chromoxyd und Bleioxyd zu erhalten, suchte ich das chromsaure Bleioxyd durch Hitze so zu zersetzen, dass alle Chromsäure in

Digitized by Google

Chromoxyd verwandelt würde. Die Temperatur muss zu diesem Versuche ungemein hoch sein, und es dauert sehr lange, ehe aus dem Salze eine beträchtliche Menge Sauerstoff ausgetrieben werden kann. Es wurden 1,409 Grm. in einem sehr dünnen Platintiegel bei der stärksten Hitze der Spirituslampe geschmolzen, bis kein Gewichtsverlust mehr zu bemerken war. Dabei wurden 0,057 Grm. Sauerstoff entwickelt. Diess beträgt 4 %. Es sind diess fast genau $^3/_{16}$ der im Salze enthaltenen Menge. Diess würde 3,9 % sein. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass zuerst das chromsaure Bleioxyd so zerlegt wird, dass sich basisch chromsaures Bleioxyd und ausserdem Chromoxyd bildet. $2\,(Cr\,O_3, Pb\,O) = Cr\,O_3, Pb_2\,O_2 + Cr\,O\,1\frac{1}{2} + O\,1\frac{1}{2}$.

Das auf diese Weise erhaltene Gemenge hielt ich für besonders fähig, die Umwandlung des Chromoxyds in Chromsäure zu begünstigen, und erhitzte es, fein gepulvert, in einem Strome von Sauerstoff. Indessen zu meiner grossen Ueberraschung wurde es nicht im Geringsten verändert und es fand durchaus keine Gewichtszunahme statt.

Dennoch musste bei der Oxydation des reducirten Salzes Sauerstoff von dem Chromoxyde aufgenommen worden sein, da im Ganzen 6,2 % absorbirt waren, während der ganze Sauerstoffgehalt des Bleioxyds in dem Salze nur 4,89 % beträgt, und es nicht einmal wahrscheinlich war, dass diese 4,89 % von dem reducirten Bleie waren aufgenommen worden, da sich der grösste Theil desselben in Kugeln zusammengeschmolzen befand, welche der Einwirkung des Sauerstoffs einigen Widerstand leisten mussten.

Ich schmolz daher von Neuem 2,057 Grm. chromsaures Bleioxyd in der durch Sauerstoff angefachten Aetherflamme, welche nach dem anhaltendsten Glühen 0,091 Grm. verloren, oder 4,4 %. Die Reduction war also hier etwas weiter gegangen als bis zu der Bildung des basisch chromsauren Bleioxyds und des Chromoxydes. Wurde über das gepulverte Gemenge jetzt Sauerstoff geleitet, so nahm dasselbe sehr wenig davon auf.

Es wurde nun endlich ein inniges Gemenge von Chromoxyd und überschüssigem Bleioxyd bereitet und dieses bis zum Glühen erhitzt, während Sauerstoff hinüber geleitet wurde. In dem Gemenge befanden sich 0,445 Grm. Chromoxyd. Nachdem

Digitized by Google

die Gewichtszunahme aufgehört hatte, war dieselbe bis auf 0,066 Grm. gestiegen. Die Substanz hatte dabei ihre grüne Farbe in eine bräunliche umgeändert. In 0,445 Grm. Chromoxyd sind 0,132 Grm. Sauerstoff enthalten, also noch einmal so viel, als dasselbe aufgenommen hatte. Es nimmt also 1 At. Chromoxyd beim Glühen mit Bleioxyd $1^1/_2$ At. Sauerstoff auf. Diess giebt:

$$2\,Cr\,3\,O + 2\,Pb\,O + 1\tfrac{1}{2}\,O \text{ oder}$$

$$Cr\,O_3,\ Pb_2\,O_2 + Cr\,O\,1\tfrac{1}{2}.$$

Es ist also dasselbe Gemenge, welches sich bildet, wenn das chromsaure Bleioxyd für sich geschmolzen wird.

Es ergiebt sich also aus den vorstehenden Versuchen:

Chromsaures Bleioxyd wird durch Kohle und Wasserstoff sehr leicht in ein Gemenge von Chromoxyd und metallischem Blei reducirt.

Dieses Gemenge ist im Stande, Sauerstoff in der Hitze zu absorbiren, indem sich dabei nicht allein das metallische Blei, sondern auch das Chromoxyd wieder oxydirt.

Durch blosses Erhitzen ist es sehr schwer, dem chromsauren Bleioxyd Sauerstoff zu entziehen. Zuerst wird es in ein Gemenge von basisch chromsaurem Bleioxyd und Chromoxyd verwandelt; um alle Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren, ist eine ungemein hohe Hitze nothwendig.

Wird ein Gemenge von Chromoxyd und Bleioxyd erhitzt, so wird dasselbe gleichfalls in basisch chromsaures Bleioxyd und Chromoxyd verwandelt. Es wird daher das chromsaure Bleioxyd, welches man zu der organischen Analyse öfter angewendet hat, namentlich aus diesem letzteren Gemenge bestehen.

Digitized by Google

XIII.

Ueber das kohlensaure Bleioxyd und das Bleioxydhydrat.

Von

G. J. MULDER.

Gelesen im Institut Royal, 1. Aug. 1839.

(Vom Verfasser aus dem Bullet. de Néerl. übersendet.)

Nach einem noch unbekannten Verfahren ist unser geschickter Professor Stratingh zu Gröningen dahin gelangt, ein sehr dichtes Bleiweiss von vorzüglicher Weisse darzustellen. Die Verschiedenheit, welche dieses Bleiweiss von dem gewöhnlichen unseres Landes und den meisten Orten des Auslandes zeigte, veranlasste mich, eine Prüfung der verschiedenen Sorten dieses interessanten Productes anzustellen, namentlich da das Bleiweiss von Stratingh, mit Mohnöl gemischt und in sehr dünnen Schichten aufgetragen, auf Glas sich im Dunkeln fast unverändert hielt, während die meisten andern Sorten schon nach wenigen Tagen eine mehr oder weniger graue Farbe annahmen.

Die Proben alle, welche der Analyse unterworfen wurden, bestanden aus reinem Bleiweiss, d. h. sie waren nicht verfälscht, bis auf eine Sorte von Krems, welche mit einer geringen Menge einer blauen organischen Substanz gemengt war, vermuthlich mit Indigo. Kaustisches Kali und Salpetersäure lösen sie ohne Rückstand auf. Nach dem Glühen hinterliessen sie reines Bleioxyd, ausgenommen das von Krems, welches zu gleicher Zeit ein wenig metallisches Blei lieferte, welches durch Verbrennung der organischen Materie reducirt worden war. Die Sorten, welche auf die gewöhnliche, in Holland gebräuchliche Methode bereitet worden waren, enthalten, wie man weiss, eine sehr geringe Quantität von metallischem Blei, Schwefelblei, welche beide durch die unvollkommene Bereitungsmethode erzeugt werden.

Das Resultat der Untersuchung war, dass man in dem Bleiweiss ausser dem kohlensauren Bleioxyd noch Bleioxydhydrat und zufällige Bestandtheile antrifft.

Ich will das Verfahren angeben, welches ich bei meiner

Digitized by Google

Untersuchung befolgt habe; ich hoffe, dieselben Untersuchungen werden mit den andern Sorten von Bleiweiss angestellt werden, welche sich nicht in meinem Besitz befanden, um einmal ein Verfahren aufzufinden, diese Substanz im Zustande der höchsten Vollkommenheit darzustellen.

Eine gewogene Menge wurde mit einem Ueberschuss von Kalkerde und destillirtem Wasser gekocht. Nach langer Zeit wurde die Flüssigkeit abfiltrirt und ein Kohlensäure-Strom hindurch geleitet; sie wurde sodann gekocht, filtrirt, verdampft, von Neuem filtrirt und bis zur Trockne eingedampft. Die Sorten von Krems, Holland und England gaben dabei keine wägbare Menge von essigsaurem Kalk. Man erhielt eine ungemein geringe Menge eines zerfliesslichen Salzes, welches in Alkohol löslich war, mit oxalsaurem Ammoniak einen weissen Niederschlag gab, ebenso mit salpetersaurem Silberoxyd, welcher letztere sich in Ammoniak löste. Es war also Chlorcalcium, ohne Zweifel aus einer geringen Menge von *Chlorblei* gebildet, welches sich in dem Bleiweisse eingemengt findet. Diess Chlorblei rührt wahrscheinlich von einem geringen Kochsalzgehalte her, von welchem jedes gewöhnliche Wasser nicht frei ist; es hat sich wahrscheinlich bei dem Producte aus Krems und England während des Waschens gebildet; bei dem aus Holland kann es schon während der Bereitung selbst entstanden sein, durch die Chloralkalimetalle, welche sich im gewöhnlichen Essig finden, der zu dieser Bereitung angewendet wird.

Das Weiss von Stratingh giebt kein Chlorcalcium auf dem oben beschriebenen Wege, aber einen wägbaren Rückstand von essigsaurer Kalkerde. Es folgt daraus, dass bei der letztern Fabrication sehr reines Wasser angewendet worden war.

Löst man das Bleiweiss in schwacher Essigsäure auf, so erhält man bei allem holländischen Bleiweiss einen Rückstand von metallischem Blei, Schwefelblei, schwefelsaurem Bleioxyd und Chlorblei. In dem Kremser und englischen finden sich auch die beiden letztern Salze; in dem Stratingh'schen sind sie nich in wägbarer Menge vorhanden. Selbst der Rückstand von 10 Grammen war nicht bedeutend genug, um seine Zusammensetzung auffinden zu können. Liess man den, welcher das holländische Bleiweiss gab, sich in Wasser absetzen, so konnte

Digitized by Google

man mit der Loupe sehr gut schwarze und weisse Partikelchen unterscheiden.

Wurde das Bleioxyd, welches durch Glühen des holländischen, Kremser und englischen Bleiweisses erhalten worden war, mit Hülfe der Wärme in Salpetersäure aufgelöst, so wurde durch salpetersaure Baryterde Schwefelsäure angezeigt, namentlich in dem holländischen.

Um das hygroskopische Wasser zu bestimmen, wurde eine gewogene Quantität bei 130° getrocknet.

Eine dritte Menge wurde bei 180° getrocknet.

Eine vierte Menge wurde geglüht und der Rückstand gewogen.

Eine fünfte Menge endlich ward verbrannt wie bei der organischen Analyse. In dem Chlorcalciumröhrchen wird das hygroskopische und das Hydratwasser aufgefangen; bei den Sorten von Stratingh, welche etwas Essigsäure enthielten, ausserdem eine kleine Menge von Aceton; im Liebig'schen Kaliapparat wurde die Kohlensäure gesammelt.

Diese Methode giebt die Menge der Kohlensäure mit grösserer Genauigkeit, als wenn man den Gewichtsverlust bestimmt, den das Bleiweiss erleidet, wenn man es mit einer Säure behandelt, oder wenn man die Kohlensäure dem Volumen nach bestimmen will. Ich habe darüber mehrere vergleichende Versuche angestellt.

1) Holländisches Bleiweiss. 5,455 gaben 0,636 C̈ und 0,134 Ḣ.
3,360 gaben 2,902 Pb O.
5,672 verloren bei 130° 0,018 Aq.
10,00 gaben 0,055 Chlorcalcium und essigsaure Kalkerde, was eine sehr geringe Menge Chlorblei und essigsauren Bleioxydes beträgt.

2) Der Versuch wurde wiederholt, um den geringen gefundenen Ueberschuss verschwinden zu lassen, jedoch war das Resultat dasselbe.
7,268 gaben 0,848 C̈; 0,177 Ḣ.
4,056 gaben 3,498 Pb O.

Digitized by Google

Das holländische Bleiweiss besteht also aus:

	1.	2.
Kohlensäure	11,66	11,67
Hygroskopischem Wasser	0,34	0,34
Hydratwasser	2,12	2,09
Bleioxyd	86,36	86,24
	100,48	100,34.

Dieses Resultat kann nur ausgedrückt werden durch $PbO, H_2O + 2PbO, 2CO_2$ oder aus zwei Atomen neutralen kohlensauren Bleioxydes und einem Atom Bleioxydhydrat; denn wir haben:

	At.	Berechnet.
Kohlensäure	2	11,41
Hydratwasser	1	2,33
Bleioxyd	3	86,26
		100,00.

Später werden wir auf diese Zusammensetzung zurückkommen.

Ein holländisches Bleiweiss aus einer andern Fabrik, selbst aus einer andern Stadt, gab ein sehr ähnliches Resultat.

6,595 gaben 0,785 $\dot{C}$ und 0,146 $\dot{H}$.

3,701 gaben 3,174 PbO.

5,229 verloren bei 130° 0,015 Aq.

10,000 gaben 0,044 Chlorcalcium und essigsaure Kalkerde.

Vernachlässigen wir diese letzte, so haben wir;

Kohlensäure	11,90
Hygroskop. Wasser	0,29
Hydratwasser	1,92
Bleioxyd	85,71
	99,82.

Diess Resultat giebt $PbO, H_2O + 2\frac{1}{2}PbO, 2\frac{1}{2}CO_2$.

	At.	Berechnet.
Kohlensäure	5	12,16
Hydratwasser	2	1,96
Bleioxyd	7	85,87
		100,00.

Eine Sorte englisches Bleiweiss, dessen Quelle ich jedoch

Digitized by Google

nicht mit Genauigkeit angeben kann, hat fast genau dieselben Resultate gegeben:

7,557 gaben 0,898 Ċ und 0,164 Ḣ.
1,802 gaben 1,549 Pb O.
5,168 verloren bei 130° 0,013 Aq.
10,000 gaben 0,033 Chlorcalcium und essigsaure Kalkerde.

Kohlensäure	11,88
Hygroskopisches Wasser	0,25
Hydratwasser	1,92
Bleioxyd	85,95
	100,00.

Ein Kremser Weiss gab ein Resultat, welches mehr mit $PbO, H_2O + 2PbO + 2CO_2$ stimmte.

7,370 gaben 0,835 Ċ 0,175 Aq.
2,044 gaben 1,760 Pb O.
6,082 verloren bei 130° 0,014 Aq.
10,000 gaben 0,015 Chlorcalcium und essigsaure Kalkerde.

Kohlensäure	11,33
Hygroskopisches Wasser	0,23
Hydratwasser	2,15
Bleioxyd	86,11
	99,82.

Bei den erwähnten Proben konnte die Methode der Analyse keine falschen Resultate geben, da die Menge der Essigsäure, welche sich als basisch essigsaures Bleioxyd im Bleiweiss fand, so ungemein gering war. Das Weiss von Stratingh, welches eine grössere Menge davon enthielt, erfordert andere Vorsichtsmaassregeln.

Die vier untersuchten Proben waren aus vier verschiedenen Bereitungen:

1. 6,434 gaben 0,764 Ċ und 0,165 Aq.
3,278 gaben 2,804 PbO.
5,376 verloren bei 130° 0,03 Aq.
10,000 gaben 0,124 essigsaure Kalkerde.

Kohlensäure	11,87
Hygroskop. Wasser	0,56
Hydratwasser und Essigsäure	2,01
Bleioxyd	85,67
	100,11

Ich muss bemerken, dass die Kohlensäure hier etwas zu hoch ausgefallen ist durch die Essigsäure, welche sich in Aceton verwandelt hat, und dass die Chlorcalciumröhre ausser dem hygroskopischen und Hydratwasser unzersetzte Essigsäure und Aceton aufgenommen hat. Ich werde zwei eben so ausgeführte Analysen zweier besonders bereiteten Proben anführen:

2. 5,596 gaben 0,689 C̈ und 0,126 Aq.
   2,352 gaben 2,012 PbO.
   4,582 verloren bei 130° 0,020 Aq.
3. 6,681 gaben 0,838 C̈ und 0,171 Aq.
   2,284 gaben 1,939 PbO.
   4,649 verloren bei 130° 0,035 Aq.
   10,000 gaben 0,099 essigsaure Kalkerde
   oder 0,43% Essigsäure.

	2.	3.
Kohlensäure	12,31	12,54
Hygroskopisches Wasser	0,44	0,76
Hydratwasser und	1,81	1,37
Essigsäure		0,43
Bleioxyd	85,52	84,90
	100,08	100,00.

4. Die folgende Analyse ist mit mehr Ausführlichkeit angestellt worden:

1, 7,154 gaben 0,874 C̈ und 0,173 Aq.
2, 1,999 gaben 1,714 PbO
3, 7,237 verloren bei 130° 0,040 Aq.
4, 4,234 verloren, nachdem sie bei 130° getrocknet waren, bei 180° 0,074 Wasser, oder 1,75%. Nach dem ersten Versuche hätte der Verlust 2,42 weniger 0,55 (das hygroskopische Wasser Vers. 3) sein müssen = 1,87 statt 1,75. Diess kommt daher, weil 0,12% Essigsäure in dieser Sorte Bleiweiss sich befanden; diess beträgt 1,68% sechsfach basisches Bleioxyd.

Um die Menge der Essigsäure noch genauer zu bestimmen, welche sich entwickelt und zum Theil durch die Temperaturerhöhung des Bleiweisses zersetzt, brachte ich eine bestimmte Menge Bleiweiss auf den Boden einer Verbrennungsröhre und legte darauf eine dicke Schicht von Kupferoxyd, die-

Digitized by Google

ses wurde erhitzt, darauf das Bleiweiss, so dass die Dämpfe desselben über jenes streichen mussten.

6, 11,700 gaben hierbei 1,471 C̈; in Procenten 12,56 statt 12,22 (nach dem ersten Versuch). Da nun 100 Theile Essigsäure 47,54 C enthalten, welche 152 C̈ geben, so geben 0,12 Essigsäure (Versuch 5) 0,21 C̈. Der Versuch gab 12,56 — 12,22 = 0,34 C̈, welche 0,18 Essigsäure darstellen, statt 0,12% eine Differenz, welche fast in den Grenzen des beim Kohlenstoff geduldeten Fehlers liegt.

Es folgt daraus, dass in dem Bleiweiss des Hrn. Stratingh sich eine wägbare Menge von Essigsäure findet, wahrscheinlich als sechsfach basisch essigsaures Bleioxyd. Die Zusammensetzung der letzten Bleiweisssorte (4) ist folgende:

Kohlensäure	12,22
Hygroskopisches Wasser	0,55
Hydratwasser	1,75
Essigsäure	0,12
Bleioxyd	85,74
	100,38.

Wird diese Zusammensetzung durch eine Formel ausgedrückt, so hat man $PbO, H_2O + 3\,PbO, 3\,CO_2$; in hundert

	At.	Berechnet.
Kohlensäure	3	12,72
Hydratwasser	1	1,72
Bleioxyd	4	85,56
		100,00

Die angeführten Versuche beweisen, dass das reine Bleiweiss des Handels weder ein neutrales noch basisches kohlensaures Bleioxyd ist, sondern ein Gemenge von einem Carbonat und einem Hydrat, welches man noch nicht im isolirten Zustande kennt; ferner dass das holländische und selbst das englische und Kremser Bleiweiss in Beziehung auf das darin enthaltene Hydrat schwankt; dass sich ausser diesen beiden Körpern eine sehr geringe Menge von essigsaurem Bleioxyd, von Chlorblei, von schwefelsaurem Bleioxyd darin befindet, und dass endlich das holländische Bleiweiss ausserdem noch Schwefelblei und metallisches Blei enthält. Das Bleiweiss von Stratingh unterscheidet sich durch eine grössere Menge an Carbonat, durch

Digitized by Google

seine Abwesenheit des Bleies, Schwefels, des Sulfats und Chlorürs, aber es enthält dagegen eine grosse Menge Acetat. Soll man diesem letzteren den grösseren Werth des Bleiweisses von Stratingh zuschreiben, und die Eigenschaft, sich im Dunkeln unverändert zu erhalten, wenn man es mit Mohnöl angerieben auf Glas gestrichen hat? Mir scheint diess nicht annehmbar, zumal da sich selbst in den gewöhnlichen holländischen Sorten Bleiweiss findet, das 0,5% Essigsäure enthält, und sich dennoch im Dunkeln nach wenigen Tagen verändert. Es scheint mir indessen, dass der Hydratgehalt die Ursache dieser Veränderung sei, und dass sich das Bleiweiss um so besser im Dunkeln erhält, je weniger es davon enthält. Das Kremserweiss, welches mir bei der Analyse am wenigsten kohlensaures Salz gab, verändert seine Farbe am ersten und am stärksten, während ein neutrales Carbonat, welches ich selbst bereitet hatte, mit Mohnöl gemischt, selbst im Dunkeln ganz unverändert blieb.

Ich glaube daher den Schluss ziehen zu dürfen, dass, je grösser die Menge der Kohlensäure ist, desto grösser auch die Unveränderlichkeit der Farbe sein werde. Bei der Bereitung des Bleiweises muss man daher darnach streben, die Menge des kohlensauren Salzes zu vergrössern und die des Hydrats zu vermindern. Diese Methode kann aber nur mittelst eines Stromes von Kohlensäure erreicht werden, wie folgender Versuch beweisen wird:

Ich leitete 5 Stunden lang einen Strom von Kohlensäure durch ein Gemenge von Kremserweiss nnd Wasser und von Nro. 4 von Stratingh. Das Pulver wurde bei 130 Grad getrocknet und analysirt.

I. Kremserweiss. 6,730 gaben 1,012 C̈ und 0,043 Aq. — 2,176 gaben 1,846 PbO.

II. Stratingh'sches Weiss 3,992 gaben 3,376 PbO.

	I.	II.
Kohlensäure	15,04	
Hydratwasser	0,59	
Bleioxyd	84,83	84,58
	100,46	

Diese beiden neuen Sorten unterscheiden sich noch vom neutralen Salze.

Digitized by Google

CO_2	16,54
PbO	83,46

durch eine geringere Menge an Kohlensäure, obgleich der Gasstrom mehrere Stunden hindurch unterhalten worden war. Die Leichtigkeit, mit welcher das Bleioxyd sich mit der Kohlensäure verbindet, findet daher in dem Bleiweiss einen kräftigen Widerstand, und ich glaube, man muss die Ursache desselben in der innigen Verbindung suchen, in welcher es sich mit dem Carbonat selbst befindet. Die Essigsäure würde ihrerseits bei der Bereitung des Bleiweisses durch einen Gasstrom ein Hinderniss entgegensetzen, wenn sie als basisches Bleisalz darin vorhanden wäre. Die Analyse eines französischen oder schwedischen wird es zeigen, ob ausser Hydratwasser sich darin eine bemerkbare Menge von Essigsäure findet. Es ist sehr schwierig, ein neutrales Blei-Carbonat durch Fällung eines neutralen Bleisalzes mittelst eines kohlensauren Alkali's zu erhalten. Durch die geringste Verschiedenheit in der Zusammensetzung des letzteren enthält das Blei-Carbonat entweder Hydrat, oder ein Doppelsalz, oder ein basisches Bleisalz, z. B. basisches Acetat. Ich habe reines essigsaures Bleioxyd durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali, das so rein war, als ich es mir verschaffen konnte, gefällt; der Niederschlag wurde gewaschen und bei 130° getrocknet.

6,034 gaben 0,986 Ċ und 0,008 Aq.
2,712 gaben 2, 292 PbO.

Diess sind

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlensäure	16,34	1	16,54
Hydratwasser	0,13		
Bleioxyd	83,59	1	83,46
	100,06		100,00.

Der Versuch war mit vieler Sorgfalt angestellt worden und das Bleioxyd war vollkommen gelb. Der Verlust in der Kohlensäure und der Ueberschuss im Bleioxyde beweisen beide, dass die 0,13% Wasser nicht Beobachtungsfehler sind, sondern dass sie wirklich als Hydratwasser darin vorhanden waren, indem das kohlensaure Kali nicht vollkommen neutral, sondern alkalisch war. Wurde das Salz in einer Glasröhre in der Weingeistflamme erhitzt, so gab es nicht die geringste Menge von

Digitized by Google

Essigsäure, welche man in den gewöhnlichen Bleiweisssorten auf diese Weise sehr leicht findet. Das Bleioxyd-Hydrat, welches wir oben in dem Bleiweiss angenommen haben, ist noch nicht isolirt worden. Herr Payen hat ein krystallisirtes Hydrat kennen gelehrt, welches aus 3 At. Bleioxyd und 1 At. Wasser besteht. Ein Hydrat von derselben Zusammensetzung bildet sich bei Fällung von essigsaurem Bleioxyd mittelst kaustischen Kali's und Digestion des Niederschlags mit einem Ueberschuss an Kali.

Es wurde reines essigsaures Bleioxyd durch reines Kali niedergeschlagen, die Flüssigkeit entfernt und der Niederschlag mit einem Ueberschuss von Kali lange Zeit gekocht, um das basische Acetat zu zersetzen. Das Oxyd wurde mit kohlensäurefreiem Wasser gewaschen in einem verschlossenen Apparat. Der wohl ausgewaschene Niederschlag wurde in einen kleinen Raum über Schwefelsäure gebracht. Nachdem er dort 14 Tage geblieben war, wurden 5,943 in einem Strom von trockener und kohlensäurefreier Luft bei 100° getrocknet; es entwichen 0,017; zwischen 100 und 130° verlor der Niederschlag nichts mehr. Bei 130° fing er von Neuem an Wasser abzugeben und zwar bis die Temperatur auf 180° gestiegen war. Der Gesammtverlust betrug 0,160 oder 2,69%. Diess sind 3 PbO + 1 Aq.

Derselbe Versuch wurde noch zweimal durch Herrn Cop wiederholt und immer mit demselben Erfolg.

3,5735 bei 100° verloren bei 187° 0,0855 = 2,39% Aq.

5,144 bei 100° verloren bei 186° 0,124 oder 2,41%.

Es ist also nicht zweifelhaft, dass ein solches Hydrat existirt, es kommt nur noch darauf an, ein solches frei herzustellen, wie es sich im Bleiweiss befindet (PbO + aq).

XIV.

Chemische Untersuchung einiger Formen des fränkischen Keupergebirges und einiger ihnen aufgelagerter und sie unterteufender Gesteine.

Vom

Freiherrn E. v. BIBRA.

(Beschluss des im vorigen Hefte abgebrochenen Artikels.)

Dritte Gruppe.

Schilfsandstein (Unterer Keupersandstein von Kronungen.)

In der vorausgegangenen kurzen Uebersicht der Lagerungsverhältnisse des Gebirges wurde schon gesagt, dass die in Rede stehende Felsart theilweise die Vorberge des Steigerwaldes bildet, und dass sie eben so im Flachlande vielfach verbreitet ist. Es wird also hier blos eine Bezeichnung der Durchschnitte nöthig sein, denen die einzelnen Gesteinsproben entnommen wurden.

In dem Bruche bei Kronungen, welcher einen grossen Theil der Umgegend mit Bausteinen versorgt, sind Durchschnitte von etwa 60′ zu beobachten.

Sogleich unter der Ackererde folgen 2′ — 3′ mächtige Ablagerungen von plattenförmigem Sandsteine, welche zuweilen bedeutenden Glimmergehalt zeigen. Eingeschichtet in diese Lagen kommt die oben erwähnte Lettenkohle in einer Mächtigkeit von 8′ — 9′ vor, dann folgt der masrige Sandstein in oft 20′ mächtigen Blöcken. Er ist grau und graugrün, feinkörnig, fest, und führt, jedoch nicht sehr häufig, Reste von Calamiten und Equiseten. Kleine Glimmerblättchen sind durch die ganze Masse vertheilt.

Im Wasser zeigt er sich unverändert, jedoch liessen sich Spuren von Kalkerde in demselben auffinden.

Für sich auf Kohle vor dem Löthrohre behandelt, wurde er röthlich. Mit Borax und Phosphorsalz war er blos wenig löslich und die Probe zeigte Reaction auf Eisen. Mit Säure war kein Aufbrausen zu bemerken.

Spec. Gew. = 2,533.

Digitized by Google

Bestandtheile.

Kieselerde	79,5
Kalkerde	1,689
Thonerde	11,8
Eisenoxyd	3,9
Wasser	2,5
Spur von Chlorwasserstoffsäure, Talkerde und Verlust	0,611
	100,000.

Unterer Keupersandstein von Weigoldshausen.

Die Lagerungsverhältnisse dieses Sandsteins sind jenen von Kronungen so ähnlich, dass keine nähere Bezeichnung nöthig. Nur ist zu bemerken, dass die lettige Kohlenschicht fehlt.

Das äusserliche Ansehen ist ebenfalls ganz jenem von Kronungen gleich. Eben so sein Verhalten im Wasser, welches jedoch keine Reaction auf Kalkerde zeigte. Er brauste nicht mit Säure.

Vor dem Löthrohre zeigte er genau dieselben Erscheinungen.

Spec. Gew. 2,493.

Bestandtheile.

Kieselerde	81,1
Thonerde	10,0
Eisenoxyd	5,7
Wasser	2,3
Spur von Kalkerde und Verlust	0,9
	100,0.

Unterer Keupersandstein von der Ruine Scherenberg.

Dieser Sandstein bildet einen der schon öfter besprochenen Vorberge am Fusse des Steigerwaldes unweit des Dorfes Ober-Schwappach. Am Fusse desselben sind die bunten Mergel ziemlich häufig aufgelagert. Der obere Theil des Hügels ist durch einen Steinbruch an derselben Stelle erschlossen, wo früher das Schloss Scherenberg erbaut war.

Er ist in seinen äusserlichen Verhältnissen, Korn, Härte u. s. w. derselbe, wie die beiden vorher angeführten. Die Farbe

Digitized by Google

neigt sich vom Graugrünen etwas in's Röthlichgelbe. Unter den stellenweise sehr häufigen Pflanzenresten ist besonders *Calamites arenaceus* zu erkennen.

Vor dem Löthrohr für sich auf Kohle war er in sehr starkem Feuer und an dünnen Kanten zu einem grauen Email schmelzbar. Mit Borax und Phosphorsalz zeigte er schwache Eisenreaction, verhielt sich aber im übrigen wie jener von Kronungen.

Er brauste nicht mit Säure und war im Wasser unveränderlich, doch war im Wasser schwache Spur von Kalkerde nachzuweisen.

Spec. Gew. = 2,518.

Bestandtheile.

Kieselerde	79,0
Kalkerde	2,4
Talkerde	1,1
Thonerde	10,9
Eisenoxyd	3,8
Wasser	2,0
Spur von Chlorwasserstoffsäure, Verlust	0,8
	100,0.

Bei allen den hierher gehörigen unteren Keupersandsteinen, welche ich noch untersuchte, ohne jedoch die Analysen quantitativ gänzlich durchzuführen, habe ich stets gefunden, dass Thon und Kieselerde sich ziemlich in gleichen Verhältnissen wie bei den angegebenen Analysen verhielten, und dass ein geringer Gehalt an Kalkerde eben so in allen nachweisbar war. Auch Eisenoxyd wird in allen gefunden. Die Talkerde fehlte jedoch in mehreren.

Lettenkohle der unteren Keupersandsteine.
(v. Garstadt.)

Diese kohlige Schicht, welche in der Mächtigkeit von einigen Zollen mit sandigen und thonigen Mergeln und mit unterem plattenförmigen Keupersandsteine wechselt, ist schwarz, schiefrig, leicht zu zerbröckeln, färbt etwas weniges ab und hat im frischen Bruche ziemlich lebhaften Glanz. Sie zerfiel gänzlich

Digitized by Google

im Wasser, welches alsdann auf Kalkerde und Schwefelsäure reagirte.

Vor dem Löthrohre wurde sie, für sich behandelt, grauroth und fester, und war nur schwierig zu einer gesinterten Asche zu verbrennen. Mit Borax und Phosphorsalz schwer und in geringer Menge löslich, dabei schwache Eisen-Reaction. Sie brauste nicht mit Säure.

Specif. Gewicht: = 1,864.

Bestandtheile.

Versuche zeigten, dass in der zu untersuchenden Masse neben dem eigentlichen Kohlengehalte auch eine durch Alkalien ausziehbare und durch Säure wieder fällbare Substanz befindlich, welche sich ganz wie Moder verhielt.

Alkohol, Aether und Wasser vermochten von dieser Substanz nichts auszuziehen. Wurde aber die gepulverte Substanz der Behandlung mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien so lange unterworfen, bis selbige gänzlich ungefärbt blieben, restirte auf dem Filter doch stets ein kohliger Rückstand.

Bei der trockenen Destillation entwich Wasser, welches weder sauer noch alkalisch reagirte, und sehr wenig eines brenzlichen Oeles. Dabei Kohlensäure. Diese letztere war ein Product der Zersetzung des Moders und nicht schon als solche im Gestein enthalten, denn als das Pulver desselben mit Säure erwärmt wurde, konnte durchaus keine Spur derselben gefunden werden.

Eben so wenig war diess der Fall, wenn das Pulver mit Säure in eine cylindrische unten verschlossene graduirte Glasröhre gebracht, selbige dann in eine etwas weitere schnell umgestürzt, von Zeit zu Zeit erwärmt und dann auf längere Zeit der Ruhe überlassen wurde. Denn nach dem Erkalten des kleinen Apparates war die Flüssigkeitssäule stets auf derselben Stelle. — Nachdem durch Glühen im Platintiegel, durch das Feuer des Windofens, Moder und Kohle gänzlich entfernt waren, blieb ein röthlicher Aschenrückstand, der Kieselerde, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Schwefelsäure und Spur von Alkali enthielt.

Um den Gehalt der Substanz an Wasser, Moder, Kohle

Digitized by Google

und den der Asche quantitativ zu bestimmen, wurde folgender Weg eingeschlagen.

Die gröblich gepulverte Substanz wurde im Wasserbad erhitzt, bis sie nichts mehr an Gewicht verlor, und auf diese Weise sehr gleichmässig in verschiedenen Versuchen 0,080 und 0,080 erhalten, welche Menge als Wasser angenommen wurde.

Eine gleiche Gewichtsmenge wurde mit einer Lösung von kohlensauerem Natron behandelt, bis selbiges nichts mehr auszuziehen vermochte, und aus der filtrirten Lösung wurde mittelst verdünnter Chlorwasserstoffsäure der Moder ausgefällt auf ein vorher im Wasserbade getrocknetes und gewogenes Filter gegeben, mit Wasser und dann mit Weingeist gewaschen, dann im Wasserbade wieder getrocknet und gewogen. Im feuchten Zustande reagirte der so erhaltene Moder etwas, wenn auch sehr schwach, sauer.

Nach Berzelius ist diess theils Folge einer Verbindung des Moders mit der fällenden Säure, theils ist es aber auch dem Moder selbst zuzuschreiben. Es dürfte daher die erhaltene Gewichtsmenge etwas zu gross sein. Da man aber, so viel ich weiss, das quantitative Verhältniss dieser Moderverbindung und Säure noch nicht genau kennt und, nach allem zu schliessen, der Antheil Säure nicht bedeutend sein mag, so habe ich vorläufig die ganze Gewichtsmenge bei der Berechnung der Analyse als Moder angegeben.

In drei Versuchen wurde so erhalten:

I. 0,187. II. 0,183. III. 0,182.

Im Mittel = 0,184.

Durch Glühen einer frischen, gewogenen Menge im Windofen wurde erhalten ein Rückstand von = 0,541, mithin ein Verlust von 0,459.

Werden von diesen 0,459 für den Moder 0,184, und 0,081 für das Wasser abgezogen, so bleibt noch ein Verlust von 0,194, welcher als Kohle berechnet wurde.

Die 0,541 des röthlichen Aschenrückstandes, auf die gewöhnliche Art getrennt, wobei jedoch die Schwefelsäure durch eigene Versuche mittelst Chlorbaryum bestimmt wurde, gaben:

Digitized by Google

Kieselerde	26,2
Kalkerde	3,6
Thonerde	12,0
Eisenoxyd	10,1
Schwefelsäure	1,7
Spur von Alkali, Talkerde und Verlust	0,5
	54,1.

Im Ganzen würde die Lettenkohle von Garstadt also bestehen aus:

Moder	18,4
Kohle	19,4
Kieselerde	26,2
Kalkerde	3,6
Thonerde	12,0
Eisenoxyd	10,1
Schwefelsäure	1,7
Wasser	8,1
Spur von Alkali, Talkerde und Verlust	0,5
	100,0.

Lettenkohle von Kronungen.

Diese Schicht, welche auf die schon oben angegebene Weise dem plattenförmigen Sandsteine eingelagert ist, hat eine grauschwarze Farbe, schiefrigen, matten Bruch, färbt wenig ab und führt undeutliche Pflanzenreste.

Für sich allein vor dem Löthrohre behandelt, wurde sie grau, ohne sich weiter zu verändern, und zeigte nur schwierig mit Borax und Phosphorsalz Reaction auf Eisen.

Mit Säuren brauste sie nicht. Im Wasser zerfiel sie nicht so leicht, wie jene von Garstadt. Das Wasser zeigte Reaction auf Kalkerde, indessen keine Spur von Schwefelsäure.

Spec. Gew.: = 2,459.

Es wurde ebenfalls unter dem Kohlengehalte Moder gefunden, wenn gleich von beiden weniger als in der vorhergehenden Schicht.

Auf dieselbe Art wie jene behandelt, wurde gefunden:

Moder	2,5
Kohle	4,0
Wasser	3,5

Digitized by Google

und 0,900 Aschenrückstand. Nach Zerlegung des Aschenrückstandes wurde als Ganzes erhalten:

Moder	2,5
Kohle	4,0
Kieselerde	57,9
Kalkerde	4,4
Talkerde	2,2
Thonerde	16,8
Eisenoxyd	6,5
Wasser	3,5
Spur v. Chlorwasserstoffsäure, Natron, Verlust	2,2
	100,0.

Zwei andere Aschenrückstände betrugen
= 0,897 und 0,898.

Vierte Gruppe.

Keuper-Dolomit von Schwebheim.

Dieses Gestein liegt unmittelbar unter der Ackererde. Die ganze Lage, deren Mächtigkeit 12 — 15 Fuss beträgt, ist deutlich geschichtet, jedoch die oberen Lagen mehr als die tiefer liegenden. Es führt Drusenräume, in welchen hier und da ziemlich grosse Krystalle von Kalkspath und zuweilen auch *Quarzkrystalle* vorkommen. Nebst diesen grösseren Höhlungen hat dieses Gestein noch eine Menge kleinerer, welche es mit Recht den Namen *„poröser Dolomit“* führen lassen.

Neben den oben schon erwähnten Versteinerungen habe ich in diesem Gesteine unter andern undeutlichen *Conchylien*, sehr deutlich *Morphia vulgaris* erkannt, und eben so *Stylolithen*, welche letztere jedoch selten sind.

Das Gestein braust schwach mit Säure und verändert sich im Wasser nicht sichtlich. Jedoch wurde Kalkerde und Talkerde durch dasselbe aufgelöst.

Vor dem Löthrohr für sich auf Kohle behandelt, wurde es grauweisslich, und wurde die Probe sodann in Wasser gebracht, zerfiel selbige zwar nicht, aber das Wasser zeigte auf die Pflanzenfarben alkalische Reaction. Mit Borax in Menge unter schwachem Brausen löslich, dabei eine klare Perle mit Eisenreaction gebend. Mit Phosphorsalz dieselben Erscheinungen.

Digitized by Google

Einige Schichten, die sich jedoch durch äusseres Ansehen nicht wesentlich von den übrigen unterschieden, zeigten bei der Behandlung mit Borax, wenn überschüssige Substanz der Perle zugesetzt worden war, eine ganz eigenthümliche Erscheinung. Es waren nämlich in der Perle kleine, aber mit freiem Auge sehr deutlich sichtbare cylindrische Röhrchen bemerkbar. Diese Röhrchen waren durchaus nicht zu verwechseln mit dem krystallinischen Aussehen, welches eine mit Kalk übersättige Boraxperle vor dem Löthrohre annimmt.

Was ich für die Ursache dieser Erscheinung halte, wage ich jetzt noch nicht auszusprechen, allein ich habe geglaubt, deshalb die Wahrnehmung selbst doch nicht verschweigen zu dürfen.

Wegen grösserer oder geringerer Porosität des Gesteins war das specifische Gewicht sehr verschieden. Ich habe deshalb vorgezogen, die Resultate von sechs verschiedenen Versuchen, statt des Mittels, anzugeben. Es wurde erhalten

I. 2,673 II. 2,683 III. 2,740 IV. 2,703 V. 2,692 VI. 2,751.

Das normale spec. Gew. des Dolomits (nicht unter 2,800) wurde natürlich eben der Porosität halber, zum Theil wegen fremder Beimengungen nicht erhalten.

Bestandtheile.

Kieselerde	17,2
Kalkerde	27,470
Talkerde	11,771
Thonerde	5,7
Eisenoxyd	3,6
Kohlensäure	30,4
Schwefelsäure	1,350
Wasser	2,1
Geringe Spur v. Chlorwasserstoffsäure, Verlust	0,409
	100,000.

Die 0,304 Kohlensäure wurden durch den directen Versuch gefunden. Damit die Kalkerde und Talkerde aber im Gestein als kohlensauer bestehen könnten, wäre die Menge von 0,32926 Kohlensäure nothwendig, nämlich 0,11596 für die Talkerde und 0,21330 für die Kalkerde. Ist daher durch den Ver-

Digitized by Google

such die ganze Menge der Kohlensäure gefunden worden, so dürfte der Ueberschuss einer der beiden Erden mit der Schwefelsäure verbunden gewesen sein.

Dolomit von Dürrfeld.

Dieser Dolomit tritt in denselben Lagerungsverhältnissen auf, wie der vorige. Seine Farbe aber ist mehr grünlich und jener des Muschelkalks sich nähernd. *Morphia Goldfussii* findet sich in grosser Menge, und öfters ziemlich wohl erhalten, in demselben. Auch *Morphia vulgaris*, jedoch nicht so häufig. *Saurierreste* und *Sylolithen* habe ich bis jetzt in demselben keine aufgefunden.

Das Gestein brauste mit Säure ziemlich heftig, blieb unverändert im Wasser, und diess zeigte keine Spur irgend aufgelöster Bestandtheile.

Für sich auf Kohle vor dem Löthrohr behandelt, wurde es weiss; die geglühte Probe aber in Wasser gebracht, zerfiel nicht in demselben, theilte ihm aber eine alkalische Reaction mit. Vom Borax wurde unter Brausen viel aufgenommen und gab eine klare Perle mit schwacher nach dem Erkalten nicht mehr sichtbarer Eisenreaction. Die Probe konnte trübe geflattert werden, zeigte aber die vorerwähnte Erscheinung der röhrenförmigen Absonderungen nicht. Vom Phosphorsalze wurde nicht viel aufgenommen. Die Probe zeigte ebenfalls schwache Reaction auf Eisen.

Spec. Gewicht, als Mittel dreier, mit einer weniger porösen Lage angestellter, ziemlich stimmender Versuche = 2,653.

Bestandtheile.

Kieselerde	2,6
Kohlensaure Kalkerde	55,3
Kohlensaure Talkerde	37,0
Thonerde	1,4
Eisenoxyd	1,2
Schwefelsäure	0,3
Wasser	1,2
Spur von Chlorwasserstoffsäure, Verlust	1,0
	100,0.

Digitized by Google

Dolomit von Heidenfeld (braune Varietät).

Dieser Dolomit, der ebenfalls blos von der Ackererde bedeckt ist, wechselt mit röthlich braunen und grauen Lagen. Stellenweise erscheint das Gestein roth, allein diese Färbung ist nicht schichtenweise verbreitet, sondern findet blos auf kurze Strecken statt. Das Gestein ist sehr fest und zeigt selten Porosität. Hier und da finden sich in ihm Trümmer eines stark eisenhaltigen Thones. Ausser einigen undeutlichen Conchylien-Resten habe ich weiter keine Versteinerungen in demselben auffinden können.

Die hier untersuchte braune Varietät brauste mit Säuren. Durch Wasser wurden die Kanten etwas zerreiblich, und es löste sich etwas Kalk und Talkerde auf.

Vor dem Löthrohre wurde sie, für sich auf Kohle behandelt, dunkel braunroth und weniger fest. Die Probe, in Wasser gebracht, zerfiel nicht, theilte aber dem Wasser alkalische Reaction mit. Mit Borax war sie unter Brausen in ziemlicher Menge löslich, eben so mit Phosphorsalz. Mit beiden Flüssen war starke Reaction auf Eisen bemerkbar.

Spec. Gew. = 2,719.

Bestandtheile.

Kieselerde	6,7
Kohlensaure Kalkerde	58,7
Kohlensaure Talkerde	15,1
Thonerde	3,0
Eisenoxyd	12,0
Wasser	5,0
	100,5.

Der Ueberschuss, der bei allen Analysen erhalten wurde, erklärt sich durch einen Theil Eisenoxydul, der neben dem Oxyde im Gestein enthalten war. Die angegebenen Zahlen sind die Mittel von vier Analysen, bei welchen ein, jedoch 1 % nie übersteigender Ueberschuss stattfand.

Dolomit von Heidenfeld (graue Varietät.)

Die hier behandelte graue Varietät war, wie vorher bemerkt, in die braunen Schichten eingelagert. Sie ist sehr fest und sehr selten porös.

Digitized by Google

Sie brauste nicht stark mit Säuren, verhielt sich aber im Wasser genau wie die braune Art. Vor dem Löthrohr für sich auf Kohle behandelt, wurde sie kaum etwas dunkler. Alle übrigen Erscheinungen waren wie bei der vorigen Art.

Spec. Gew. = 2,894.

Bestandtheile.

Kieselerde	8,4
Kohlensaure Kalkerde	50,5
Kohlensaure Talkerde	20,5
Thonerde	4,0
Eisenoxydul	13,0
Wasser	2,6
Verlust und Spur von Schwefelsäure	1,0
	100,0.

Die Menge von 0,130 Eisenoxydul wurde aus den erhaltenen 0,145 Oxyd berechnet.

Die Verbreitung des Gesteines, das heisst dieser dolomitartigen Schichten überhaupt, ist in unserm Keupergebirge ziemlich bedeutend. Es findet sich mit weniger Veränderung bis gegen das Steigerwaldgebirge, wo es an mehreren Orten zu Tage geht, eben so bis gegen Würzburg.

Einige, aber blos auf den Kalk und Talkerdegehalt beschränkte Analysen dieser Gesteine, in der eben erwähnten Richtung auf Würzburg zu vorkommend, so wie einiger Varietäten in der Nähe des Schwabenberges, scheinen es wahrscheinlich zu machen, dass dort die Schichten sich schon den oberen Muschelkalkmergeln nähern und allmählig in selbige übergehen. Wo die Lagerungsverhältnisse in der Art sichtbar waren, dass man das Liegende des Gesteins wahrnehmen konnte, wurde stets Muschelkalk oder dessen obere Mergel als dasselbe befunden.

Unter dem Dolomit von Schwebheim wurden noch drei deutlich geschiedene Schichten von geringer Mächtigkeit gefunden, welche ebenfalls dolomitisch waren, welche aber ein dem oben aufliegenden Dolomite durchaus unähnliches Aeussere zeigten. Die

Erste Schicht unter dem Dolomite von Schwebheim

hatte zwar noch eine gelbliche Farbe, allein ein durch eine

Digitized by Google

Menge grösserer und kleinerer Bruchstücke der zweiten Schicht, welche sie eingeschlossen enthielt, fast conglomeratartiges Ansehen. Ihre Mächtigkeit betrug 4″. Sie war sehr fest und brauste nicht mit Säure. Durch Wasser wurde sie nicht verändert und dasselbe hatte nichts an ihr aufgelöst.

Für sich auf Kohle vor dem Löthrohr behandelt, wurde sie grau, und die so behandelte Probe in Wasser gebracht, ertheilte, ohne zu zerfallen, demselben eine alkalische Reaction. Mit Borax war sie in Menge und unter Brausen auflösbar, und die Probe zeigte schwache Eisenreaction. Phosphorsalz zeigte dieselben Erscheinungen.

Spec. Gew.: = 2,771.

Bestandtheile.

Kieselerde	17,0
Kohlensaure Kalkerde	42,8
Kohlensaure Talkerde	22,1
Thonerde	6,0
Eisenoxyd	6,5
Wasser	5,0
Spur von Schwefelsäure und Verlust	0,6
	100,0.

Die

Zweite Schicht unter dem Dolomit von Schwebheim

war blaugrau mit einzelnen durch ihre Masse sich ziehenden Streifen von gelblicher Farbe. Ihre Mächtigkeit betrug 6″. Sie war ebenfalls sehr fest, im Wasser zerfiel sie aber gänzlich, und dasselbe zeigte Reaction auf Kalk. Sie brauste mit Säure.

Vor dem Löthrohr verhielt sie sich wie die erste Schicht.

Spec. Gew.: = 2,777.

Bestandtheile.

Kieselerde	16,1
Kohlensaure Kalkerde	44,0
Kohlensaure Talkerde	25,0
Thonerde	6,8
Eisenoxyd	5,2
Wasser	1,7
Spur von Schwefelsäure und Verlust	1,2
	100,0.

Digitized by Google

Dritte Schicht unter dem Dolomit von Schwebheim

war dunkelgrau, fest und verhielt sich gegen Wasser, Säure und vor dem Löthrohr genau wie die zweite Schicht. Ihre Mächtigkeit wurde durch Nachgraben bis auf 1′ verfolgt.

Spec. Gew.: = 2,602.

Bestandtheile.

Kieselerde	35,2
Kohlensaure Kalkerde	22,1
Kohlensaure Talkerde	11,8
Thonerde	16,9
Eisenoxyd	9,0
Wasser	4,5
Spur von Chlorwasserstoffsäure und Verlust	0,5
	100,0.

Es kann diese Schicht als eine kieslige dolomitische Mergellage betrachtet werden, da der Thongehalt ziemlich bedeutend ist.

Bei der Gelegenheit einer Kellergrabung in der Nähe von Schweinfurt habe ich dieselbe Schicht beobachtet. Es war diess an einer Stelle, wo der Muschelkalk bald als vorherrschendes Gestein aufzutreten anfängt, und wo der Keuper sich gleichsam auszukeilen scheint.

Es wurden hier gefunden: zu oberst Sand, dann mergliche Schichten, und Letten 6′ — 7′, dann plattenförmiger unterer Keupersandstein, welchem eine Schicht von 6″ Mächtigkeit folgte, die genau jene war, welche so eben als zweite Schicht unter dem Dolomit von Schwebheim aufgeführt wurde. In einer Mächtigkeit von etwa 15″ folgte dann eine Lage, die der dritten Schicht unter jenem Dolomite entsprechend war.

Aeusseres Ansehen dieser Lage, Verhalten im Wasser, mit Säure und vor dem Löthrohre waren dasselbe.

Spec. Gew. = 2,630.

Digitized by Google

Bestandtheile.

Kieselerde	36,3
Kohlensaure Kalkerde	24,1
Kohlensaure Talkerde	13,4
Thonerde	15,6
Eisenoxyd	5,8
Wasser	4,2
Verlust	0,6
	100,0.

Dieser Schicht folgten deutlich erkennbar Muschelkalkmergel und bald Muschelkalk.

Eine zweite Kellergrabung etwa 300 Schritt von der eben erwähnten, zeigte dieselben Verhältnisse, nur war über dem plattenförmigen Keupersandsteine eine 2″—3″ mächtige Schicht einer eigenthümlichen rothbraunen Ablagerung, welche, wie die Analyse zeigte, grossentheils aus Eisenoxyd bestand. Sie brauste nicht mit Säure, und wurde, vor dem Löthrohr für sich auf Kohle behandelt, dunkelroth. Im starken Feuer war sie zu einem undurchsichtigen schwarzen Email schmelzbar. Borax und Phosphorsalz lösten ziemlich viel, und die Probe zeigte starke Eisenreaction.

Im getrockneten Zustande waren Stücke dieser Schicht leicht zerreiblich und schwammen anfänglich auf Wasser, bis sie endlich durch Einsaugung desselben, und unter Entweichen vieler Luftblasen untersanken und sich bald gänzlich erweichten. Es war diess mit Terpentinöl derselbe Fall, nur zerfielen die Stücke nicht in demselben. Das unter dieser Flüssigkeit bestimmte spec. Gew. war = 2,401.

Bestandtheile.

Kieselerde	31,8
Kalkerde	1,9
Talkerde	2,9
Thonerde	13,4
Eisenoxyd	39,7
Wasser	8,9
Verlust	1,4
	100,0.

Digitized by Google

Nebst diesen Hauptformen, in welchen das Keupergebirge in unserer Gegend auftritt, habe ich noch einige andere Gesteinesarten untersucht, welche theils einer jüngeren Formation angehören, und dem Keuper mithin aufgelagert sind, theils dem Muschelkalke angehören, also den Keuper unterteufen, oder inselartig aus seinen Formen hervorragen.

Zu den ersteren gehören gewisse Tuffe, welche auf dem sogenannten Spiesheimer Moore und auf der ihm sehr ähnlichen Grettstadter Wiese vorkommen, und welche, wenn sie mit fester Lagerstätte angetroffen werden, stets dem Gips der bunten Mergel aufgelagert sind. Die Wiese bei Spiesheim, welche an die obenerwähnten ähnlichen Bildungen von Sulzheim anstösst und einen Theil derselben ausmacht, zeigt nur spärlichen und sauren Graswuchs und hat stellenweise Torflager, welche übrigens erst in jüngster Zeit zum Theil benutzt werden. Es scheint, dass das Liegende des Torfs und der meist aus theilweise zersetzten Wurzelfasern bestehenden Erdschicht auf diesen Wiesen, so wie auf jener bei Grettstadt, stets Gips ist, denn wo die Torf- oder Erdschichten weggenommen sind, trifft man stets das genannte Gestein. Es ist offenbar, dass diese Wiesen, obschon sie jetzt fast ganz ausgetrocknet sind, früher dennoch einen Sumpf bildeten.

Stellenweise sind nun die Gipslager mit den in Rede stehenden Tuffen bedeckt, welche aber gegen unten stets gipshaltiger werden, bis sie endlich in derben Gips übergehen, während sie in den obersten Lagen aus fast reinem kohlensauren Kalke bestehen. Die Mächtigkeit dieser Bildung ist zuweilen einige Fuss, manchmal aber auch weniger. Die obersten Lagen sind meist blos durch Incrustation entstanden, oder haben vielmehr ihre Form durch diesen Process erhalten, indem sie einzig aus Abdrücken und überzogenen undeutlichen Pflanzenresten, zunächst von Schilfstengeln, vielleicht auch von Carex und Scirpus bestehen. Indess ist die Pflanzenfaser fast gänzlich verschwunden, und nur sehr selten sind geringe Spuren derselben auffindbar. Selbst durch die chemische Analyse konnten nur sehr geringe Spuren von organischer Substanz aufgefunden werden.

Gegen unten wird die Form der Ablagerungen, je mehr der Gipsgehalt zunimmt, stets derber, blos noch einzelne, ganz

Digitized by Google

unkenntliche Pflanzenreste, meist Wurzelfasern, zeigen sich, bis endlich das Gestein alles tuffartige Aussehen verliert und auch in der That reiner Gips geworden ist.

In den Ablagerungen aber, welche aus einem Gemenge von kohlensaurem Kalk und Gips bestehen, kommen Süsswasserschnecken vor, welche in den oberen blos aus kohlensaurem Kalk bestehenden Lagen gänzlich fehlen. Mein verehrter Freund, Herr Professor Leiblein, erkannte unter diesen *Palludina impura*, *Succinea amphibia*, *Valvata cristata* nebst Spuren von einer kleinen *Planorbis* und von *Limaeus*.

Die Bildung dieser Ablagerung lässt sich, wie ich glaube, sehr gut erklären, wenn man wie es der Augenschein zeigt, annimmt, dass diese Wiesen früher See gewesen, deren Wasser vielen kohlensauren Kalk enthalten und deren Boden das Gipslager selbst war. Durch Auflösung des in Wasser leicht löslichen Gipses und Absetzen von kohlensaurem Kalke aus dem Wasser, vielleicht auch durch chemische Wechselwirkung mögen die Lager entstanden sein, welche direct dem Gipse auflagern. Als aber durch Erhärtung dieser theils kohlensauren, theils schwefelsauren, kalkhaltigen Schichten kein Gips des Seebodens mehr aufgelöst werden konnte, schlug sich der kohlensaure Kalk allein nieder, incrustirte die mittlerweile entstandenen Pflanzen und bildete so die oberen Lagen. Der geringe Schwefelsäuregehalt dieser oberen Lagen rührt offenbar wieder von einer theilweisen Lösung der ersten stark gipshaltigen Lagen her. In der Folge mag sich der Torf gebildet, und endlich diese Fläche ihren jetzigen Zustand erlangt haben.

Da das äussere Ansehen beider Lagen schon geschildert worden, bleibt noch zu bemerken übrig, dass die

Obere Tufflagerung

fest und hart war, mit Säure heftig brauste, im Wasser unverändert blieb und kaum sich Spuren von Kalk in demselben erkennen liessen. Vor dem Löthrohre für sich auf Kohle behandelt, wurde sie anfänglich etwas weniges schwärzlich, dann brannte sie sich rein weiss. Die so behandelte Probe zerfiel leicht in Wasser, und dieses reagirte dann stark alkalisch. Wurde dem Boraxe wenig des Gesteines zugesetzt, erhielt man unter Brausen eine klare, farblose Perle. Zusatz von mehr gab bei der Abkühlung ein krystallinisches Glas. Phosphorsalz löste

Digitized by Google

wenig, aber mit Brausen, und in der klaren Probe blieb ein abgerundetes Stückchen des zugesetzten Gesteines.

Spec. Gew. = 2,231.

Wurde das Gestein in einem kleinen Platintiegel über der Weingeistlampe erhitzt, so wurde es schwärzlich. Uebergoss man es aber mit Salpetersäure, ehe es sich wieder weiss gebrannt hatte, waren schwache Spuren von fein zertheilter Kohle bemerkbar. Das ungeglühte Gestein in Chlorwasserstoffsäure gelöst, hinterliess wenige schwärzliche Flocken, die sich weiss brannten und das angegebene Gewicht Kieselerde gaben.

Nach der weitern Analyse waren seine

Bestandtheile.

Kieselerde	0,2
Kohlensaure Kalkerde	95,0
Talkerde	1,0
Thonerde und Spur von Eisen	0,4
Schwefelsäure	1,6
Wasser und organische Substanz	1,0
Verlust	0,8
	100,0.

Untere gipshaltige Lage.

Diese Lage brauste schwach mit Säure, zerfiel etwas im Wasser, und dieses reagirte auf Kalkerde und Schwefelsäure.

Vor dem Löthrohre für sich auf Kohle behandelt, brannte sie sich weiss; die in Wasser gebrachte Probe zerfiel nicht, dieses reagirte aber alkalisch. Sie war mit Borax unter Brausen zu einer klaren Perle löslich. Bei verstärktem Zusatz der Substanz wurde nach dem Erkalten ein weisses Email erhalten. Von Phosphorsalz wurde etwas mehr als von Borax gelöst und bei verstärktem Zusatz, nach dem Abkühlen, eine ziemlich krystallinische Perle erhalten.

Spec. Gew. = 2,145.

Bestandtheile.

Schwefelsaurer Kalk	67,0
Kohlensaurer Kalk	13,1
Wasser	19,0
Spur von Kieselerde, Thonerde und Verlust	0,9
	100,0.

Digitized by Google

Bei dem Dorfe Oberschwappach, am Fusse des Steigerwaldes, etwa vier Stunden von den ebenerwähnten Schichten, kommen Ablagerungen vor, welche mit jenen grosse Aehnlichkeit zeigen, welche aber theilweise so derbe Massen bilden, dass sie für ächte Süsswasserkalke, *Travertin*, angesprochen werden dürfen, wenn es nämlich erlaubt ist, jene Ablagerungen, welche die Entstehung ihrer Form Pflanzenresten verdanken, vorzugsweise Tuffe zu nennen, die derben Ablagerungen aber Süsswasserkalke.

Es werden diese Gesteine durch Steinbrecharbeit gewonnen und zum Kalkbrennen verwendet. Was ihr Liegendes ist, konnte nicht wahrgenommen werden, indem man blos die oberen Lagen wegzunehmen pflegt und mithin noch nicht auf die untersten gekommen ist. Es scheinen aber selbige ebenfalls von Gips unterteuft zu werden, denn in ihrer nächsten Nähe geht dieses Gestein häufig zu Tage, und ein, wenn gleich nicht bedeutender, Gehalt an Schwefelsäure bestätigt diese Vermuthung noch mehr.

Während die chemischen Bestandtheile dieser Ablagerungen sich durch ihre verschiedenen Tiefen ziemlich gleich bleiben, findet aber in Bezug auf ihre äussere Form gerade das umgekehrte Verhältniss, wie bei jenen statt. Denn hier sind die oberen Lagen fest, derb, zeigen nur selten kaum erkennbare Spuren eingeschlossener Pflanzenreste und führen Süsswasserschnecken. Die unteren Lagen aber sind viel poröser und zeigen viel Pflanzen-Abdrücke und Incrustationen, wenn auch, wie jene von Spiesheim und Grettstadt, selten eine Spur von noch unzersetzter Pflanzenfaser.

Die oberen, derben Süsswasserkalke haben etwa 3′ Mächtigkeit; die unteren, so weit sie verfolgt wurden, etwa 4′. Es gehen diese Bildungen an verschiedenen Stellen der Umgegend des Ortes Oberschwappach zu Tage, doch habe ich deren Zusammenhang nicht ermitteln können. Die analysirten wurden von dem Bruche genommen, in welchem das Gestein zum Behufe des Kalkbrennens gewonnen wird. Die

Derbe Varietät des Kalktuffs von Oberschwappach

ist grau, sehr fest, braust stark mit Säure und war im Wasser unveränderlich, dasselbe zeigte aber Reaction auf Kalkerde und Schwefelsäure.

BAYERISCHE STAATS-BIBLIOTHEK MUENCHEN

Digitized by Google

Vor dem Löthrohr verhielt sie sich wie die obere Lage von Spiesheim.

Spec. Gew.: = 2,458.

Bestandtheile.

Kieselerde	0,2
Kohlensaure Kalkerde	92,328
Schwefelsaure Kalkerde	2,409
Thonerde	1,8
Eisenoxyd	0,2
Wasser	1,5
Verlust	1,563
	100,000.

Eine weissliche, derbe Ablagerung von einigen Zollen Mächtigkeit, welche nur an einigen Stellen des Bruches, unter der eben erwähnten grauen befindlich war, war nicht ganz so fest wie jene, zeigte aber gegen Säure, Wasser und vor dem Löthrohre ganz dasselbe Verhalten wie die vorige.

Ihr spec. Gew. war = 2,736.

Bestandtheile.

Kieselerde	1,0
Kohlensaure Kalkerde	92,785
Schwefelsaure Kalkerde	2,586
Thonerde und Eisen	0,7
Wasser	1,6
Verlust	1,329
	100,000.

Die

Untere Varietät des Kalktuffs von Oberschwappach

(meist aus Incrustationen bestehend)

hatte wieder eine graue, zuweilen etwas in's Gelbliche spielende Farbe, war sehr fest und verhielt sich gegen Säure, Wasser und vor dem Löthrohr wie die beiden vorher angeführten Varietäten.

Spec. Gew.: = 2,134.

BAYERISCHE STAATS- BIBLIOTHEK MÜNCHEN

Bestandtheile.	
Kieselerde	0,8
Kohlensaure Kalkerde	94,113
Schwefelsaure Kalkerde	1,881
Thonerde und Eisen	0,7
Wasser	1,5
Verlust	1,606
	100,000.

Was die den Keuper unterteufenden und aus ihm hervorstehenden Felsarten betrifft, habe ich zur Vergleichung mit dessen untersten Lagen einige Formen des Muschelkalkes analysirt.

An einigen Puncten tritt am westlichen Abhange des Steigerwaldes ein Gestein durch den Keuper hervor, welches ich keinen Anstand nehme, als die oberste Lage des Muschelkalkes, als den

Oberen dünngeschichteten Kalkstein

zu bezeichnen. Walchner sagt, indem er von diesem Gebilde spricht:

„Die Hauptmasse dieser mächtigen Abtheilung besteht aus einem dichten, dünngeschichteten, immer etwas bittererdehaltigen Kalkstein, von vorherrschend rauchgrauer Farbe, welche, da sie von kohligen und bituminösen Stoffen herrührt, durch die Witterung stark ausgebleicht wird. Das herrschende Grau des Kalksteins verläuft sich öfters in's Schwarze und in's Braune. Sein Bruch ist im Kleinen gewöhnlich splittrig, im Grossen flachmuschelig. Die bedeutende Härte und Festigkeit, sein verhältnissmässig grosses specifisches Gewicht (2,69 — 2,71), die Dichtigkeit seiner Masse, die Scharfkantigkeit der Bruchstücke geben ihm in Gemeinschaft mit der grauen Farbe einen ziemlich bestimmten Charakter.“

Diese Beschreibung stimmt so genau auf das untersuchte Gestein, dass die Aufführung seiner Eigenschaften eine Wiederholung des eben Angeführten wäre. Es hat die als vorherrschend angeführte rauchgraue Farbe und tritt bei Püsselsheim in kleinen Hügeln aus dem Keuper theils zu Tage, theils ist es mit einigen schwachen Schichten der bunten Mergel und plattenförmigen unteren Keupersandsteine bedeckt, welcher letztere aber an einigen Orten auch gänzlich fehlt.

Stücke, welche längere Zeit den Einflüssen der Witterung ausgesetzt sind, bleichen so stark aus, dass sie in einiger Entfernung für Gips gehalten werden können. Spuren von Kupfergrün und Bleiglanz, eben so Saurier-Knochen, wenn auch spärliche, habe ich ebenfalls in dem Gestein gefunden, und Walchner führt ebenfalls unter anderen Beimengungen und Versteinerungen die eben genannten an.

Mit Säure braust das Gestein nur sehr wenig. Wasser hat nicht die mindeste Einwirkung auf dasselbe. Vor dem Löthrohr für sich auf Kohle behandelt, decrepitirte dasselbe mit ausserordentlicher Heftigkeit und wurde dann graubraun. Die Probe in Wasser, gebracht, ertheilte demselben alkalische Reaction, zerfiel aber nicht. Borax vermochte unter Brausen viel aufzulösen. Die Perle konnte nicht trübe geflattert werden. Es zeigte sich schwache Reaction auf Eisen. Phosphorsalz löste etwas weniger auf, sonst aber unter denselben Erscheinungen.

Spec. Gew.: = 2,801.

Bestandtheile.

Kieselerde	12,8
Kohlensaure Kalkerde	45,4
Kohlensaure Talkerde	31,2
Thonerde	3,2
Eisenoxyd	2,2
Wasser	3,5
Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure u. Verlust	1,7
	100,0.

Es waren Spuren von Eisenoxydul im Gesteine.

Unter dem untern Keupersandsteine, ohnweit Grettstadt, wurde durch Steinbrecharbeit in einer Teufe von etwa 30' ein Gestein gefunden, welches durch seine äusseren Eigenschaften, durch sein Verhalten gegen Säure, Wasser und vor dem Löthrohr sich dem eben geschilderten sehr anzuschliessen scheint. Sein spec. Gew. war = 2,712, seine

Bestandtheile

Kieselerde	17,3
Kohlensaure Kalkerde	44,8
Kohlensaure Talkerde	16,8
Thonerde	7,2
Eisenoxyd	11,2
Wasser	2,5
Spur v. Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure u. Verlust	0,2
	100,0.

Digitized by Google

Das Eisen war theilweise als Oxydul im Gesteine enthalten.

Es folgen nun noch 2 Analysen von mergeligen Muschelkalkschichten, welche aber der dritten Abtheilung des Muschelkalkes anzugehören scheinen, und von welchen die eine bei Schweinfurt, die andere bei Ochsenfurt zu Tage geht. Dann die Analyse einer Lage, welche, in ziemlich mächtigen Blöcken auftretend, stets mit den eben gedachten mergeligen Schichten wechselt, und welche das vorzugsweise in der Technik benutzte Gestein aus der Muschelkalk-Formation in unserer Gegend ist.*)

Mergelige Muschelkalklage von Ochsenfurt.

Diese Lage ist gelblich-grau, dünngeschichtet und ziemlich fest, trotz dem, dass sie stellenweise bedeutende Neigung zum Schiefrigen hat.

Sie braust mit Säure. Im Wasser wurde das Gestein theilweise, wenigstens an den Kanten, erweicht und zerfiel. Es war durch das Wasser Kalk und Talkerde gelöst worden.

Für sich auf Kohle vor dem Löthrohre behandelt, wurde sie etwas dunkler. Die so behandelte Probe, in Wasser gebracht, widerstand der Einwirkung desselben besser als ungebrannte Stücke; doch zeigte das Wasser alkalische Reaction. Vom Borax wurde unter Brausen viel aufgenommen. Die Perle konnte nicht trübe geflattert werden. Mit Phosphorsalz dieselben Erscheinungen. Bei beiden Flüssen zeigte sich Reaction auf Eisen.

Spec. Gew. = 2,477.

---

*) Dem Geognosten, der vielleicht einmal das fränkische Gebirge, oder unsere Gegend überhaupt bereist, oder wenigstens durchreisend flüchtig zu beachten wünscht, ist es vielleicht nicht ganz nutzlos, wenn er erfährt, welcher geistreichen Benennung sich hier der Muschelkalk zu erfreuen hat. Der derbe, zum Bauen und Kalkbrennen vorzugsweise brauchbare Muschelkalk heisst allgemein: „eichener Stein," die mergeligen Zwischenlagen: „buchener Stein." Kipper (Keuper) werden meistens die an der Luft zerfallenen bunten Keupermergel genannt. Uebrigens wird auch zuweilen ein Kieslager und überhaupt jede Schicht, die für den Augenblick zu irgend einem gewünschten Zwecke dem Steinbrecher oder Landmann nicht tauglich erscheint, mit diesem Namen belegt.

Bestandtheile.

Kieselerde	10,4
Kohlensaure Kalkerde	78,0
Kohlensaure Talkerde	3,6
Thonerde	2,0
Eisenoxyd	3,0
Wasser	2,3
Spur von Chlorwasserstoffsäure und Verlust	0,7
	100,0.

Mergelige Muschelkalklage von Schweinfurt.

Diese Schicht hat dasselbe äussere Ansehen wie die vorige, aber etwas weniger Festigkeit, und zerfiel in Wasser gänzlich. Das Verhalten des Wassers gegen Reagentien und jenes des Gesteines gegen Säure, so wie vor dem Löthrohr, war dasselbe wie bei der vorhergehenden Lage.

Spec. Gew.: = 2,458.

Bestandtheile.

Kieselerde	27,8
Kohlensaure Kalkerde	50,1
Kohlensaure Talkerde	3,2
Thonerde	7,7
Eisenoxyd	6,2
Wasser	3,4
Spur v. Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Verlust	1,6
	1000.

Derbe Lage des Muschelkalks von Schweinfurt.

Dieses Gestein besitzt die dem eigentlichen Muschelkalk zustehende blaugraue Farbe, ist hart und hat einen muscheligen Bruch. Es zeigt nicht selten Kalkspathadern. Ziemlich häufig werden in manchen Lagen desselben gefunden: *Ceratites nodosus, Plagiostoma striatum, Avicula socialis, Myacites elongatus.*

Es braust stark mit Säure, ertheilt dem Wasser Reaction auf Kalk und Talkerde, verliert aber durchaus nichts von seiner Festigkeit in demselben.

Es wird, vor dem Löthrohr für sich auf Kohle behandelt,

Digitized by Google

rein weiss, zerfällt sodann im Wasser und dieses reagirt dann stark alkalisch. Mit Borax ist es unter Brausen löslich; die fast klare Perle wird geflattert unklar. Mit Phosphorsalz ebenfalls zu einer klaren Perle löslich. Mit beiden Flüssen schwache Eisenreaction.

Spec. Gew. = 2,688.

Bestandtheile.

Kierelerde	4,8
Kohlensaure Kalkerde	85,0
Talkerde	0,5
Thonerde	7,0
Eisenoxyd	1,0
Wasser	1,0
Spur v. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Verlust	0,7
	100,0.

Es wurde in einem Versuche sehr schwache Spur von Alkali gefunden.

XV.

Ueber die in der Natur vorkommenden Eisenoxydhydrate.

Von

AUGUST BREITHAUPT.

1. *Nadeleisenerz verglichen mit Glanzmanganerz.*

Je öfter und je näher man die Dimensionen der Primärformen krystallisirter Körper kennt, um so mehr häufen sich die Fälle, dass sie sich hiernach in wenige Gruppen vereinigen lassen. In solchen Gruppen treffen nun theils Mineralien von fremdartiger chemischer Zusammensetzung, theils solche zusammen, in denen die Mischung den höchsten Grad von Aehnlichkeit zeigt. So sind z. B. die Dimensionen des Aeschinits mit denen des Stauroliths, die des Zinnerzes mit denen des Mercur-Kerats (Chlor-Quecksilbers) bis auf eine geringe Differenz übereinstimmend, während die Mischungen dieser Körper gewiss keine stöchiometrische Vergleichung zulassen. Neuerlich fand Hr.

Digitized by Google

Brooke die Neigung des tetragonalen Phosgen-Spaths von P auf oP = 123° 6′; derselbe Winkel beträgt zufolge meiner Messungen am makrotypen Scheelspath von Schlaggenwalde (m. s. meine *vollstd. Charakteristik des Mineral-Systems, 3 Aufl. S. 82*) 123° 6′ 41″. Man kann mithin sagen, dass $\dot{Pb}\,Cl + \dot{Pb}\,\ddot{C}$ mit $\dot{C}a\,\ddot{W}$ isomorph sei. Ja es haben sogar die Rhomboëder dreier sehr verschiedener Mineralien, nämlich die des dimerischen Carbonspaths (gewöhnlichen Dolomits), des tautoklinen Asterglimmers (Chlorits) und des Tetradymits bis ebenfalls auf eine Differenz von höchstens einer Minute dieselben Rhomboëder.

Bei weitem interessanter ist jedoch die Aehnlichkeit der Krystallformen solcher Mineralien, die auch in ihrer chemischen Beschaffenheit eine gleich auffällige Aehnlichkeit besitzen, und hier geben uns das *Nadeleisenerz* und das *Glanzmanganerz* neue Beispiele. Ich trennte das erste vom gemeinen Brauneisenerz nach seinen mineralogischen Charakteren. Da hierauf Hr. Glocker*) vorgab, dass die Trennung nicht hinlänglich begründet erschiene, so vermuthete ich, dass er diese Behauptung auf eigene Untersuchung hin ausspreche. Ich nahm deshalb auch noch, da die mineralogische Differenz entschieden war, die chemische Untersuchung des Nadeleisenerzes vor und fand darin eine bis dahin noch nicht bekannt gewesene Verbindung des Eisenoxyds mit dem Wasser.**) Es enthielt nämlich

1) das Nadeleisenerz von Zwickau 10,92 Procent Wasser
2) - - - - Woina 10,44 - - - -
3) - - - - Oberkirchen 10,32 - - - -

also durchschnittliche 10,46. Das dabei erhaltne schöne rothe Eisenoxyd erwies sich in allen Abänderungen wie reines Eisenoxyd mit Spuren von Kieselerde. Ich hatte somit eine neue bestimmte Verbindung des Wassers mit dem Eisenoxyd aufgefunden; denn es entspricht $\dot{F}\,\dot{H}$ der gefundnen Zusammensetzung, und die Berechnung giebt 89,7 Eisenoxyd und 10,3 Wasser.

Eben so trennte ich (zwei Jahre früher als Hr. Haidinger) das Glanzmanganerz und das Weichmanganerz, welche man früher zusammen unter dem Namen grauer Braunstein oder

*) Dessen Handb. d. Mineralogie Bd. II. S. 548.
**) Meine vollstd. Charakter. des Min.-Systems, 3e Aufl. S. 221.

Graumanganerz als eine Specie betrachtet hatte, obwohl sie schwarz und nie eigentlich grau sind. Man lernte bald darauf durch Hrn. Turner die ausgezeichnete Differenz ihrer chemischen Zusammenzetzung kennen, und das erste ist bekanntlich ein Mangonoxydhydrat und führt die Formel $\dot{M}n\ \dot{H}$, welcher die Mischung aus 89,8 Mangonoxyd und 10,2 Wasser entspricht.

Während die Krystallformen des Glanzmanganerzes durch Hrn. Haidinger genau und in ihren Eigenthümlichkeiten bekannt geworden sind, hatte man bisher über das Nadeleisenerz nur obngefähre Bestimmungen durch Hrn. Philipps. Kürzlich gelangte ich zu messbaren Krystallen des Nadeleisenerzes von Bistormel bei Lostwisthiel in Cornwall, und bei deren Untersuchung ergab sich die folgende grosse Aehnlichkeit mit Glanzmanganerz, welche sich auf die Dimensionen, Ausbildung gleichnamiger Gestalten und auf gleichartigen Charakter der Combinationen gründet. Es mögen hier die krystallographischen Charaktere beider Substanzen neben einander stehen:

	Nadeleisenerz.	Glanzmanganerz.
$P\breve{\infty}$ das primäre Doma zur Makrodiagonale	122° 36′	122° 50′
∞P das primäre Prisma – – – –	84° 58′	80° 20′
$\infty \overline{P2}$ – Prisma von doppelter Makrodiagonale	49° 15′	45° 46′
$\infty P\frac{3}{2}$ – – – dreihalbfacher Brachydiagon.	107° 57′	130° 23′.

An beiden Mineralien scheinen die drei Prismen immer zusammen vorzukommen. Ferner ist auch das Vorkommen eines Sphenoëders am Nadeleisenerze, dergleichen Hr. Haidinger am Glanzmanganerze nachgewiesen hat, sehr merkwürdig; denn ich beobachtete an jenem Minerale eine solche Gestalt, welche die geneigtflächige Hälfte von $2\ P\overline{2}$ zu sein scheint.

In den Spaltungsverhältnissen, in den Graden der Härte und des specifischen Gewichts findet ebenfalls eine sehr grosse Uebereinstimmung statt, wie man aus den mineralogischen Charakteristiken leicht ersehen kann. Das specifische Gewicht des Glanzmanganerzes wird oft zu hoch angegeben (weil man den Varvizit damit verwechselt hat), ich fand es bei vier Wägungen 4,828, 4,308, 3,316 und 4,339; und Hr. Mohs zu 4,312 und 4,328. Nur in den Hellungsmerkmalen macht sich einige Differenz bemerklich, indem der Glanz des Manganerzes mehr metallisch und der des Nadeleisenerzes mehr demantartig ist,

Digitized by Google

letzteres zeigt jedoch in der gemessenen Varietät ebenfalls *metallisirenden* Demantglanz. Man kann auch aus Krystallen des Glanzmanganerzes, nach der brachydiagonalen Spaltbarkeit, dünne Blättchen erhalten, welche, gegen das Licht gehalten, braun durchscheinen.

Aus allen diesen Untersuchungen geht hervor, *dass Nadeleisenerz und Glanzmanganerz homöomorph oder, wenn man anders sagen will, isomorph sind, und ein Genus bilden, in welchem sich Eisenoxyd und Manganoxyd einander vicariiren.*

2. *Gemeines Brauneisenerz.*

Hier möge die Bemerkung vorausgehen, dass in den meisten Eisenoxydhydrat-Erzen die Bindung des Wassers an das Eisenoxyd eine sehr innige ist. Deshalb ist auch in der Regel *eine* Glühung des Steinpulvers im Platintiegel und bei guter Hitze wohl nie ausreichend. So habe ich bei meiner frühern Untersuchung des Nadeleisenerzes, des gemeinen Brauneisenerzes und des Lepidokrokits wenigstens drei Glühungen mit jeder Probe anzustellen für nöthig erachtet. Aus dieser, wie es scheint, zu wenig bekannten Thatsache dürfte sich manches Abweichende und Irrthümliche in den Angaben der Wassergehalte der Eisenoxydhydrate erklären lassen.

Während die ausgeglüheten Pulver der Nadeleisenerze die reine Farbe des Eisenoxyds zeigen, sind die geglühten Pulver des gemeinen Brauneisenerzes nicht so rein roth. Ich erhielt aus dem faserigen Brauneisenerze

1) von Hamm 13,31 Procent Wasser
2) - Neila 13,54 - -
3) - Raschau 13,93 - -

mithin durchschnittlich 13,59 - -. Die geglühten Pulver enthielten sämmtlich, nachdem sie aufgeschlossen waren, stets eine nicht unbeträchtliche Menge *Kieselerde* im schleimigen Zustande, während bei den Nadeleisenerzen viel geringere Mengen, oder richtiger nur Spuren wahrgenommen wurden.

Nach diesen Erfahrungen und in der festen Ueberzeugung, dass in den Bestimmungen des Wassergehalts nichts übersehen sei, machte Hr. v. Kobell die Analyse eines Brauneisenerzes

Digitized by Google

von Kamensk in Sibirien bekannt, wornach dasselbe aus 83,38 Eisenxoyd, 15,10 Wasser und 1,61 Kieselerde besteht. Es währte lange, bevor ich dieses sogenannten Brauneisenerzes ansichtig werden konnte, und ich fand nun, dass es gar *kein* gemeines Brauneisenerz sei. Es hat ganz das Ansehen eines zerstörten verwitterten Minerals, und wäre es in seinem jetzigen weichen und mürben Zustande ein ursprüngliches Gebilde, so könnte es doch nie dem gemeinen Brauneisenerze beigezählt werden, wenn mineralogische Charaktere nur irgend einen Werth haben. Es scheint mir um so mehr nöthig, sich darüber im Klaren zu befinden, wie das ächte faserige gemeine Brauneisenerz beurtheilt werden müsse, als dasselbe eine so ganz gemeine Substanz ist, die in jeder Mineralien-Sammlung liegt, und die auf mehr als hundert deutschen Gruben gefördert und auf vielen Eisenhütten täglich verschmolzen wird. Auf mein Ersuchen nahm Hr. Heinrich Schönberg, ein junger Chemiker, von dem man viel erwarten darf, die Analyse eines Brauneisenerzes vor, des von Horhausen, welches 3,856 specifisches Gewicht hat, und jedenfalls zu den schwereren und an Kieselerde ärmeren Abänderungen gehört. Er fand darin 82,145 Eisenoxyd, 3,105 Kieselerde und 13,700 Wasser nebst Spuren von Magnesia und Manganoxyd, sehr ähnlich der Zusammensetzung, die Hr. v. Kobell von dem Brauneisenerz von Preussisch Minden angab: 82,27 Eisenoxyd, 4,50 Kieselerde und 13,26 Wasser. Der Mineralog muss hier entscheiden, dass bei den gemeinen Brauneisenerzen die wenige *Kieselerde* doch ein *wesentlicher Bestandtheil* sei, denn bei der ohnehin nur fasrigen Beschaffenheit, in welcher die Mineralien, wegen der leichten Zerbrechbarkeit, oft weicher scheinen, als sie eigentlich sind, ist das gemeine Brauneisenerz doch ziemlich hart, und allemal wesentlich abweichend härter als Nadeleisenerz und Lepidokrokit. Hr. Heinrich Schönberg, der neuerlich wieder vier verschiedene sächsische Abänderungen Brauneisenerz zu technischem Behufe analysirte, erhielt die Kieselerde in allen Abänderungen als einen wesentlichen Bestandtheil. —

Unter den fasrigen Brauneisenerzen, welche in der 3en Ausgabe meiner *vollstd. Charakt. des Min.-Systems* aufgezählt sind, befindet sich jedoch eines, das nelkenbraune von Wunderbar Fürstenglück zu Raschau bei Schwarzenberg (welches lagen-

Digitized by Google

weise mit dem röthlich-braunen wechselt) von besonders niedrigen Graden der Härte und des specifischen Gewichts. Letzteres beträgt nur 3,339 bis 3,374 und deutet mit dem Glühungsverlust von 19,70 Procent eine besondere Substanz an. Auch hatte das geglühte Pulver desselben eine auffällig dunkle Farbe.

3. *Lepidokrokit.*

Der *Lepidokrokit* oder das *Weichbraueisenerz* ist ein Eisenoxydhydrat, welches beim Glühen die letzten Theilchen des gebundnen Wassers ebenfalls sehr fest hält. Darin liegt jedenfalls der Grund, wenn einige Chemiker den Wassergehalt zu niedrig gefunden haben. Die Abänderung von Hamm gab mir 14,22 Procent Wasser aus. Dieses Mineral, und nicht das gemeine Brauneisenerz, ist es, welchem die Formel $\dot{\ddot{F}}_2\ \dot{H}_3$ zukommt, die 85,3 Eisenoxyd und 14,7 Wasser berechnen lässt. Nur dann, wenn das gelbe Eisenoxyhydrat von Kamensk *kein* zerstörtes Mineral ist, dürfte es mit hierher gehören, wofür das specifische Gewicht desselben, welches ich zu 3,822 fand, zu sprechen scheint. Doch sog der Körper stundenlang Wasser ein, wie es fast ohne Ausnahme alle verwitterten Mineralien zu machen pflegen. In sechs Versuchen erhielt ich die specifischen Gewichte des Lepidokrokits zu 3,778; 3,785; 3,793; 3,802; 3,810. Die Abweichung hiernach von Nadeleisenerze ist zu auffällig, um den Glauben an eine Identificirung beider Substanzen gewinnen zu können; denn vom letztgenannten Mineral erhielt ich nach acht Versuchen die Grenzen 4,130 bis 4,233. Da nun alles dessen ungeachtet, Hr. v. Kobell im Lepidokrokit nur 11,50 Procent Wasser auffand, so ersuchte ich Herrn Professor Kersten, mit mir gemeinschaftlich den Wassergehalt des Lepidokrokits nochmals zu bestimmen. Es wurde nun die neuerlich aus dem Grossherzogthum Baden bekannt gewordene Abänderung nur zu gröblichen Stücken gestossen, und wir erhielten nach zwei Glühungen und ohne dass das Mineral gepulvert und aufgerieben worden, den Gewichtsverlust 13,49. Diess schien uns hinreichend, um die Angabe des Hrn. von Kobell zu berichtigen.

Digitized by Google

4. *Ein neues Eisenoxydhydraterz.*

a. *Mineralogische Charaktere.*

Es zeigt einen sehr geringen Glanz, der das Mittel zwischen dem Fett- und Glasglanz hält.

Farbe, Mittel zwischen röthlich- und nelkenbraun.

Strich, lebhaft glänzend und röthlichbraun bis dunkel bräunlich-roth.

Derb, eingesprengt und krystallisirt. Primärform hemidomatisches Prisma zweiter Art, das Hemidoma P ist gegen die stumpfe Seitenkante des Prisma unter 63° geneigt. Das Prisma ist nicht zu bestimmen, da mehrere Prismen vorkommen und eine starke laterale Einkerbung verursachen. Indessen scheint ein Prisma M M von nahe 120° zum Grunde zu liegen, und die Combination zeigt überhaupt grosse Aehnlichkeit mit solchen der Felsite, wo die Prismen ganz kurz sind.

Der Bruch ist meist uneben in's unvollkommen Muschelige übergehend. Von Spaltbarkeit sind nur Spuren vorhanden.

Die Härte beträgt $6\frac{1}{2}$ bis $7\frac{1}{2}$, und das specifische Gewicht 4,006.

Es ist spröde und nicht sonderlich schwer zerspringbar.

Die Krystalle sind klein und in der Hauptaxe sehr kurz, und ihre Bestimmung konnte nur eine approximative mit dem Hand-Goniometer sein.

Dieses Mineral welches auf den ersten Blick eine grosse Aehnlichkeit mit den dunkelsten Abänderungen des Rothkupfererzes hat, wird von Malachit, der als neueres Gebilde besonders auf den Klüften aufliegt, begleitet und schwimmt gleichsam in weissem Quarze und rothem Eisenkiesel, der auch mit etwas Ziegelerz gemengt ist.

b. *Vorkommen.*

Das Mineral ist aus Chile. Die Art des Zusammenvorkommens seiner Begleiter war mir von dorther schon bekannt, jedoch sah ich diese ohne den neuen Körper.

c. *Chemische Charaktere.* (Von Herrn Plattner.)

Auf Kohle für sich schmilzt es schwer zu einer schwarzen Kugel, die dem Magnete folgt. Im Glaskolben erhitzt, giebt es ziemlich viel Wasser aus.

Digitized by Google

In der Pincette kann es in der äussern Flamme nicht geschmolzen werden, in der innern schmilzt es aber an den Kanten unter einigem Aufwallen und färbt die äussere Flamme smaragdgrün. Zu Borax und Phosphorsalz verhält es sich wie kupferoxydhaltiges Eisenoxyd.

Die Analyse, welche mit höchst reinen Stückchen vorgenommen wurde, gab,

83,5	Eisenoxyd
1,9	Kupferoxyd
10,3	Wasser
4,3	Kieselerde und Verlust
100,0.	

d. *Anmerkungen.*

Diess Mineral weiss ich keinem andern Eisenoxydhydrate beizuzählen. Das Röthliche in Farbe und Strich deutet wohl schon darauf hin, dass die enthaltenen zwei Procent Kupferoxyd wesentlich seien. In der Härte ist es dem gemeinen Brauneisenerze gleich, im specifischen Gewichte steht es an der Grenze von diesem und dem Nadeleisenerze, näher jenem. Darf man die Krystalle, ihres geringen Glanzes ungeachtet, für ächte halten, so bleibt gar kein Zweifel gegen die Selbstständigkeit des Minerals, dessen ganzer Habitus auch im Entferntesten nicht an Nadeleisenerz erinnert. Ich schlage vor, diesen neuen Körper einstweilen nach seinem Vaterlande „*Chileït*" zu nennen.

4. Vergleichung der betrachteten Eisenoxydhydrate.

Wenn man bei allen den hier betrachteten Eisenoxydhydraten die Arten der chemischen Zusammensetzung mit den äusseren Charakteren vergleicht, so erhält man schön correspondirende und wahrhaft naturgemässe Ergebnisse. Das gemeine faserige Brauneisenerz ist von allen das härteste, und diese Eigenschaft ist jedenfalls durch das beigemischte Silicat verursacht; dasselbe gilt auch wohl vom Chileït. Der Lepidokrokit ist der weichste dieser Körper, denn er enthält viel Wasser gebunden, mit wenigen Kieselerde; auch weicht er durch sein specifisches Gewicht viel zu sehr von dem Nadeleisenerze ab, als dass er für eine, nur durch die Art des Aggregat-Zustandes erzeugte Varietät des letztern sein könnte und dürfte.

Digitized by Google

Das Nadeleisenerz ist härter als der Lepidokrokit und weicher als das gemeine Brauneisenerz, denn es enthält die Kieselerde nicht wesentlich und hat von diesen drei Körpern den geringsten Wassergehalt. Ueber den sogenannten Rubinglimmer oder Göthit vermag ich nicht zu urtheilen; auch ist zur Zeit von demselben weder die Krystallisation noch das specifische Gewicht bestimmt; deshalb erscheint es sehr ungeeignet, das in jeder Beziehung wohlbekannte Nadeleisenerz dem Göthit unterordnen zu wollen. Unvollständig erkannte Mineralien hängt man wohl den vollständig erkannten an, aber man verfährt nicht in umgekehrter Weise.

Zu der Gruppe der natürlichen Eisenoxydhydrate gehört auch der *Stilpnosiderit*, welcher kein krystallinisches, sondern ein ausgezeichnet porodisches opalartiges Gebilde ist, und im Vergleiche mit dem gemeinen Brauneisenerze scheint es nach der Analyse, die wir dem Hrn. v. Kobell verdanken, dass die Kieselerde durch die Phosphorsäure vicariirt werde. —

XVI.

Ueber die Identität des Amphodelits mit dem Diploït.

Von

AUGUST BREITHAUPT.

Durch die Güte des Hrn. v. Nordenskiöld gelangte ich unter andern auch zu dem Besitze des von demselben unter dem Namen *Amphodelit* bekannt gemachten Minerals von Loja in Finnland. Ich fand dasselbe vollkommen identisch mit dem von mir charakterisirten *Diploït*, welchen Hr. Brooke *Latrobit* nennt. Die zwei Spaltungsrichtungen gehören keineswegs einem Prisma an, wie sie noch immer von einem Mineralogen beschrieben werden, denn sie sind zu verschiedenen Werthes, worauf schon der von mir gewählte Name hindeutet. Man hat die eine Richtung hemidomatisch, die andre minder spiegelnde brachydiagonal zu nehmen, als wodurch die Analogie mit den Felsiten, zu denen das Mineral jedenfalls gehört, sogleich hervortritt. Beide Richtungen schneiden sich

nach Hrn. Brooke unter 93° 30' (ungefähre Bestimmung) nach Hrn. v. Nordenskiöld unter 94° 19'. Der Mangel guter Spiegelung behinderte mich an der Erlangung eines ganz brauchbaren Resultats, aber ohne Zweifel ist die letztre Angabe die richtigere. Mit Ausnahme des Glimmers sind die Begleiter dieses Minerals aus Grönland und Finnland dieselben.

Von allen Felsiten kommt der Labrador im Aeussern dem Diploit am nächsten, und in der chemischen Zusammensetzung dem Anorthit. Hier mögen noch die Analysen neben einander stehen, die Hr. C. G. Gmelin von der Diploit genannten ersten Abänderung des Minerals und Hr. v. Nordenskiöld von der finnländischen Abänderung bekannt werden liessen. Bei der letztern dürfte vielleicht der Kalkgehalt übersehen worden sein.

	C. G. Gmelin.	Nordenskiöld.
Kieselerde	44,653	45,80
Thonerde	36,814	35,45
Kali	6,575	—
Kalkerde	8,201	10,15
Magnesia	3,788	5,05
mit Manganoxyd		—
Eisenoxydul	1, 70	—
Wasser	2,041	1,85.

Auf der Grube Magdeburger Glück bei Schwarzenberg ist durch Herrn Finanz-Procurator Lindner, einen der eifrigsten Mineralogen im Erzgebirge, ein Mineral aufgefunden worden, das die grösste Aehnlichkeit mit dem Amphodelit hat, jedoch nicht spaltbar, sondern fast ganz dicht ist.

XVII.

Ueber die Farbstoffe.

Von

R. KANE.

(Aus einem Schreiben an Dumas. Compt. rend. T. 9. p. 656.)

Ich beabsichtigte durch eine vollständige Untersuchung über die Farbstoffe, den ursprünglichen und meist farblosen Zu-

*) Die Chemiker wissen, dass unser gelehrter College Robiquet schon vor langer Zeit die wichtige Thatsache nachgewiesen hat, dass

stand dieser Substanzen in den Pflanzen zu erkennen, die Gesetze zu bestimmen, welche ihre successiven Veränderungen lei-

---

der Farbstoff der käuflichen *Orseille* in Form einer süssen farblosen Substanz präexistirt, welche den Namen *Orcin* erhalten und über welche Herr Kane neue und interessante Beobachtungen angestellt hat. Sie werden sich auch der Arbeiten unsers Präsidenten (Chevreul) über das Lakmus erinnern, welche durch die Analysen des Herrn Kane werden vervollständigt werden.

Ich will noch hinzufügen, dass unter den Thatsachen, welche der Brief des Herrn Kane enthält, sich zwei befinden, die durch meine eigenen frühern Untersuchungen bestätigt werden. Ich habe Analysen mitgetheilt, welche beweisen, dass der blaue Indigo in den weissen Zustand übergeht, indem er Wasserstoff aufnimmt. Ausserdem habe ich schon seit langer Zeit die Substanz dargestellt und analysirt, welche sich aus dem Indigo unter Einwirkung des Chlors bildet. Weit entfernt sich zu entfärben, wie man im Allgemeinen annimmt, wandelt sich der Indigo in eine Substanz von schöner Scharlachfarbe um. Diese Umwandlung erfolgt durch das gewöhnliche Verhalten; das Chlor entzieht dem Indigo den Wasserstoff und tritt an seine Stelle, in der Art, dass eine neue chlorhaltige Substanz gebildet wird, oder vielmehr ein chlorhaltiger Körper, zu dem Typus des Indigo gehörig.

Ich habe diese Substanz vorgezeigt, beschrieben und kennen gelehrt in meinen öffentlichen Vorlesungen seit mehreren Jahren; und es würde unverantwortlich von mir sein, meine Beobachtungen nicht mitgetheilt zu haben, wenn mir nicht noch einige Zweifel über die wahre Formel der rothen Substanz übrig geblieben wären und wenn diese Zweifel nicht in einer Ursache beruhten, deren Herr ich bisher noch nicht werden konnte, nämlich in der Anwesenheit einer geringen Menge Schwefel in dem Indigo, welcher durch schwefelsaures Eisenoxydul und Kalk, wie gewöhnlich, bereitet ist. Es bleiben daher immer einige Spuren von Chlorschwefel in der rothen Substanz zurück, welche den Chlorgehalt ein wenig verändern.

Dumas.

Ich habe mich seit fast zwei Jahren mit einer Untersuchung über das Verhalten des Indigo's gegen Chlor, Brom und einige oxydirende Mittel beschäftigt. Obwohl diese umfassende Arbeit noch sehr weit von ihrer Vollendung entfernt ist, so bin ich doch bereits zu einigen interessanten Resultaten über das Verhalten des Chlors und Broms gegen den Indigo gelangt, von welchen ein Theil im Herbste 1839 durch meinen Freund Marchand der Versammlung der Naturforscher in Pyrmont mitgetheilt wurde. Der rothe Körper, welchen Hr. Dumas erwähnt, ist weder das einzige Product, welches sich bei der Einwirkung des Chlors auf Indigo bildet, noch ist er überhaupt eine einfache Verbindung. Er besteht aus zwei einander überaus ähnlichen Körpern, die zwar eine dem Indigo ähnliche Zusammensetzung

Digitized by Google

ten, und endlich die Art und Weise der Einwirkung aufzufinden, durch welche Sauerstoff und Chlor dieselben so oft zerstören, woraus eine Theorie des Bleichens hervorgehen würde. Bis jetzt bin ich schon zu einigen Resultaten gelangt.

Ich habe mich überzeugt, dass bei der bleichenden Einwirkung des Chlors auf die Farbstoffe, ebenso wie bei den andern organischen Verbindungen eine Wasserstoffabscheidung und die Bildung einer neuen chlorhaltigen Substanz stattfindet: es ist eine wirkliche Substitution.

Es folgt daraus, dass die Bleichungstheorie, nach welcher das Chlor das Wasser zersetzen sollte und den Sauerstoff frei machen, unrichtig ist;*) wenn das trockene Chlor nur schwach einwirkt, so liegt diess nur daran, dass es gasförmig ist. Wenn wir in gleicher Weise Chlor oder Sauerstoff auf Alkohol einwirken lassen, so erhalten wir zwei Reihen von Substanzen, welche sich mit der Essig- und Ameisensäure abschliessen; wenden wir einen Farbstoff an, so erhalten wir ganz ähnliche Resultate; da aber die neuen Verbindungen meist ungefärbt sind, so hat dieser Process den Namen des Bleichens erhalten.

---

haben, aber keinesweges blos durch einfache Substitution von Chlor gegen Wasserstoff aus dem Indigo entstehen. Uebrigens theilen sie die Eigenschaften des Indigo's nicht, verwandeln sich in Berührung mit Alkalien, unter Aufnahme von Wasser, in zwei neue Säuren u. s. w. Ich werde meine Versuche, so weit sie bis jetzt vollendet sind, in einem der nächsten Hefte d. J. ausführlich bekannt machen. Eine kurze Notiz über dieselben wird Hr. Professor Liebig die Güte haben im Januarhefte der Annalen der Pharmacie mitzutheilen.

Erdmann.

*) Herr Robiquet macht in der nächsten Nummer der *Compt. rend. IX. p. 676.* zu dieser Stelle des Schreibens von Kane folgende Bemerkung: Diese Theorie ist ohne Zweifel alt und seit einer langen Zeit schon verlassen. Ich führe hier etwas an, was ich 1823 in dem Artikel „*Blanchiment*“ im *Dictionnaire de Technologie p. 165.* darüber gesagt habe: „Das Chlor beschränkt nicht seine Wirkungen darauf, wie man angenommen hatte, die Natur der gefärbten Substanz zu verändern, indem es ihr nur den Wasserstoff entzieht. Es verbindet sich mit derselben, und die Anwendung der Alkalien beim Bleichen ist nicht nur nützlich, um den letzten Rest des Farbstoffs, der der Einwirkung des Chlors entgangen ist, aufzulösen, sondern auch um das gebundene Chlor zu entfernen.“

Man sieht, diese Stelle stimmt ganz mit der neuen Theorie überein, welche Hr. Kane vorschlägt.

Digitized by Google

Durch kein Verfahren habe ich mir das Erythrin von Heeren verschaffen können. Ich habe eine grosse Menge der Substanz erhalten, welche er Pseudo-erythrin nennt, ich habe seine Zusammensetzung und seine Eigenschaften bestimmt. Dieser Körper verbindet sich nicht mit den Basen, aber liefert, indem er sich zersetzt, zwei Substanzen: die erste *Saccharoïd*, dessen Identität mit dem Orcin ich nicht nachweisen konnnte, und die zweite *Erythrinbitter*. Bei Zutritt von Sauerstoff und Ammoniak geben sie Orceïn.

Ich habe viele Verbindungen des Orceïns mit den Oxyden des Kupfers, Silbers und Bleis analysirt. Der Zustand des Stickstoffes im Orceïn ist ein Punct von dem grössten theoretischen Interesse. Ich glaube, dass er darin als Amidogen existirt, und dass die Verbindungen des Orceïns mit den Basen den zusammengesetzten metallischen Amidüren und Amididen ähnlich sind, von denen ich so viele Beispiele kennen gelehrt habe.

Ich wurde zu dieser Meinung geführt durch die Art, wie das Chlor darauf einwirkt. Diese Reaction ist von Interesse, weil sie die Einwirkung des Chlors auf die organischen Stoffe im Allgemeinen feststellt, in so weit sie zu den Erscheinungen des Bleichens gehören. Das Orceïn wird durch Chlor nicht entfärbt. Der Stickstoff wird als Salmiak ausgetrieben, und es bildet sich eine violette Substanz, welche in Wasser unlöslich ist und der ich den Namen *Chlororceïn* gegeben habe. Man kann indessen das Orceïn auf eine andre Weise entfärben: wenn man ein Stück Zink mit ein wenig Säure in eine Auflösung von *Orceïn* bringt, so wird dieses durch den entstehenden Wasserstoff entfärbt, und es bildet sich ein Stoff, den ich *Leucorceïn* genannt habe und der weisse Lacke giebt.

Schwefelwasserstoff giebt mit Orceïn eine farblose Verbindung, welche nicht im festen Zustande erhalten werden kann; dasselbe ist mit dem purpurfarbigen Producte mit Ammoniak der Fall.

Wenn das Orceïn den Umständen ausgesetzt wird, welche die Umwandlung des rohen Mooses in gefärbte Orseille bedingen und dasselbe zersetzen, so wird aller Stickstoff mit Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff ausgeschieden, welche zusammen ein Ammoniaksalz bilden; es erzeugt sich dabei eine Substanz, welcher ich den Namen *Erythroleïnsäure* gebe. Es

Digitized by Google

ist eine bei der gewöhnlichen Temperatur schmierige halbflüssige Substanz; sie enthält keinen Stickstoff; ihre ätherische Lösung ist schön weinroth, Ammoniak macht sie *purpurfarben*. Sie findet sich in der Orseille und dem Lakmus des Handels.

Der verkäufliche Lakmus enthält zwei Substanzen: die eine ist löslich in Wasser und Alkohol, die andere ist darin unlöslich. Der lösliche Theil ist eine Säure, welche ich *Litmussäure* nenne; sie ist an Ammoniak und Kali gebunden. Der unlösliche Theil besteht aus einer kleinen Quantität Litmussäure, aber zur Hälfte aus einer anderen, welche ich *Litmylinsäure* nenne, und ausserdem aus *Erythroleïnsäure*, an Kalk gebunden und gemengt mit Thonerde, Gips und anderen fremden Substanzen. Ich habe eine grosse Menge der neuen Säuren untersucht und vollkommen ihre Eigenschaften und Formeln festgestellt. Die Litmylinsäure enthält dasselbe Verhältniss Kohlenstoff und Wasserstoff wie die Erythroleïnsäure, aber mehr Sauerstoff. In der Litmussäure ist die Hälfte des Wasserstoffs der Litmylinsäure durch Sauerstoff ersetzt.

Diese Säuren des Lakmus, welche im natürlichen Zustande roth sind, werden durch die Alkalien blau, bilden blaue oder purpurfarbene Metallsalze, sind aber im freien Zustande wenig beständig. Die blauen Verbindungen des Ammoniaks sind keine gut charakterisirten Salze, sondern verlieren das Ammoniak bei einer Temperatur von 100° C. Ich glaube, dass das Metalloxyd in diesen Verbindungen Constitutionswasser und nicht basisches Wasser ersetzt, weshalb man sie auch durch sehr schwache Verwandtschaften zersetzen kann.

Eine sehr sonderbare Eigenschaft der Litmussäure bestätigte diese meine Ansicht. Wenn man Bleilitmat mit Schwefelwasserstoff behandelt, so bleibt die Litmussäure mit dem Schwefelblei verbunden und kann nur durch eine auflösliche Sauerstoffbasis, zu der sie grössere Verwandtschaft hat, abgeschieden werden. Wir haben also Classen von Körpern, welche, wenn wir die Litmussäure durch L bezeichnen, zusammengesetzt sind aus: L + H O; L + H N; L + H S; L + Pb O; L + Pb S u. s w. Diess ähnelt noch mehr einer Ersetzung des Hydratwassers (*eau d'hydratation*) als des basischen Wassers. Wenn dem so ist, so wären die Namen *Litmin* und *Litmylin* passender.

Digitized by Google

Die Einwirkung des Chlors auf diese Körper erzeugt zwei Stoffe, welchen ich die Namen *Chlorolitmin* und *Chlorolitmylin* gegeben habe. Sie sind gelblich-braun; indessen ist die Erscheinung dem Bleichen ganz analog. Ich habe ihre Verbindungen mit den Metalloxyden analysirt und ihre Zusammensetzung bestimmt. Ich habe auch das *Leucolitmin* und das *Leucolitmylin* durch entstehenden Wasserstoff erhalten, sie aber noch nicht in einem zur Analyse geeigneten isolirten Zustande darstellen können. Ich habe nur gefunden, dass das Verfahren von Desfosses, das Lakmus durch Eisenoxydul zu entfärben, zweckmässig sei.

Ich habe mich überzeugt, dass bei dieser Entfärbung der Effect nicht sowohl durch eine Sauerstoffentziehung, sondern durch eine Hydrogenisation erreicht wird, ganz wie Sie es bei der Umwandlung des blauen Indigo's in weissen gefunden haben. Ich betrachte diese Sache als völlig erwiesen.

Ich nenne *Atmerythrin* einen sehr merkwürdigen Körper, den ich bei dieser Gelegenheit entdeckt habe. Er ist flüchtig, sein Dampf ist brillant roth, wie sein Name andeutet.

Er condensirt sich in Gestalt kleiner glänzender Blättchen, welche leicht schmelzen und röthlich-grün sind. Er ist löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Er bildet sich nur, wenn man litmussauren oder litmylinsauren Kalk oder die Säuren mit Kalk oder Gips erhitzt. Erhitzt man die Säuren für sich, so erhält man nicht die geringste Spur des Atmerythrins. Es ist also wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct dem Aceton aus dem essigsauren Kalk analog. Um Analysen anzustellen, habe ich niemals genug davon gehabt.

Um die drei Substanzen des Lakmus zu trennen und zu unterscheiden, genügt es zu sagen:

Die Litmussäure ist löslich in Wasser, wenig in Alkohol, gar nicht in Aether. Die Litmylinsäure ist leicht in Alkohol, sehr wenig in Wasser und Aether löslich. Die Erythrolëinsäure ist fast unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Digitized by Google

XIX.

Resultate der chemischen Untersuchung mehrerer sächsischer Hüttenproducte.

Von

C. M. KERSTEN.

Professor der analytischen Chemie zu Freiberg.

Aus dem Jahrbuche für den Berg- und Hüttenmann auf das Jahr 1840.

(Fortsetzung vom vorigen Jahre.)

1) Künstliches Rothkupfererz.

Auf dem zu Anfange des Jahres 1838 auf der Antonshütte gefallenen Kupfersteine von der separaten Verschmelzung von armen Kupfererzen bemerkte man nach dem Verrösten desselben auf der Oberfläche derbe Partien in geringer Menge, welche ein von der Hauptmasse verschiedenes Aeussere zeigten. Sie besassen nämlich eine dunkelrothe, in's Bleigraue geneigte Farbe, flachmuscheligen Bruch, unvollkommenen Metallglanz, waren undurchsichtig, spröde und gaben ein bräunlichrothes Strichpulver. Die chemische Untersuchung zeigte, dass diese Partien aus *rothem Kupferoxydul* bestanden und nur Spuren von Schwefel enthielten, demnach in ihren äusseren und chemischen Eigenschaften mit derbem Rothkupfererze identisch waren. Das Vorkommen dieser Verbindung ist um so interessanter, als ich das rothe Kupferoxydul unter Hüttenproducten nur in den letzten Schlacken vom Kupfergaarmachen als zarte, cochenillrothe, demantglänzende Blättchen, dagegen noch niemals in derben Massen, ähnlich dem derben Rothkupfererze, zu beobachten Gelegenheit hatte.

2) Zusammensetzung der Amalgamirrückstände.

Da die früheren Versuche wegen Zugutemachung der Amalgamirrückstände im Jahre 1839 wiederum durch Verschmelzung derselben mit erwärmter Luft aufgenommen wurden, so gab dieser Umstand Veranlassung, ihre Zusammensetzung wiederholt zu ermitteln.

100 Theile Amalgamirrückstände, bei 100° C. getrocknet, wurden zerlegt in:

Digitized by Google

56,90 Kieselerde (als Quarz),
33,12 Eisenoxyd,
2,10 schwefelsauren Baryt,
2,08 Bleioxyd,
1,72 Thonerde,
1,55 Manganoxyd,
0,84 Kupferoxyd,
Spur Antimonoxyd.

98,31.

1,69 schwefelsaure Kalkerde und Talkerde, Spur von Zinkoxyd und Verlust.

100,00.

Der Silbergehalt dieser Rückstände betrug reichlich $\frac{1}{4}$ Loth im Centner. In zwei anderen Proben derselben fand ich 57,10 und 57,3 p. C. Kieselerde und 33,00 und 34,1 p. C. Eisenoxyd. Bei einer zweiten Analyse der Amalgamirrückstände aus früheren Jahren, welche von dem Blaufarbeneleven Herrn Scheidhauer in meinem Beisein mit vieler Sorgfalt angestellt wurde, ergab sich folgende Zusammensetzung in 100 Theilen:

57,82 Kieselerde (als Quarz),
32,12 Eisenoxyd,
2,00 schwefelsaurer Baryt,
2,02 Thonerde,
2,12 Bleioxyd,
1,40 Manganoxyd,
1,02 Kupferoxyd,
Spur Antimonoxyd.

98,50.

1,50 schwefelsaure Kalkerde, Talkerde und Verlust.

100,00.

Die Zusammensetzung der Amalgamirrückstände aus verschiedenen Zeiten differirt demnach im Allgemeinen auffallender Weise sehr wenig. Hinsichtlich des Bleioxyd- und Kupferoxyd-Gehaltes derselben stimmen die von Scheidhauer und mir erhaltenen Resultate sehr nahe mit den Angaben Berthier's überein, welcher in den Freiberger Amalgamirrückständen (vergl. meine deutsche Bearbeitung von dessen *Handbuche der*

Digitized by Google

metallurgisch-analytischen Chemie, Bd. 2. S. 712) 2,8 p. C. Bleioxyd und 1 p. C. Kupferoxyd fand. Dagegen haben wir aus den gedachten Abfällen durch wiederholtes Auskochen mit Wasser nur höchstens bis zu $2\frac{1}{2}$ p. C. in Wasser lösliche Salze (im wasserfreien Zustande berechnet), welche in Gips und schwefelsaurer Talkerde bestanden, ausziehen können, während sie nach Berthier 10 p. C. davon enthalten sollen.

3) Rohstein vom Verschmelzen der Amalgamirrückstände.

Unter mehreren versuchten Beschickungen zur Zugutemachung der Amalgamirrückstände zeigte sich diejenige sowohl in technischer als ökonomischer Beziehung am vortheilhaftesten, bei welcher die mit Kalkmilch eingesümpften Rückstände mit 40 p.C. Schwefelkies und gleichen Theilen Schlacken, nämlich zur Hälfte Blei-, zur Hälfte neuer Roh-Schlacken, verschmolzen wurden. Der bei dieser Beschickung fallende Rohstein wurde, wie folgt, zusammengesetzt gefunden:

66,92 Eisen,
20,98 Schwefel,
5,80 Blei,
3,01 Kupfer,
2,11 Mangan,
0,20 Zink,
Spur Antimon und Kohlenstoff,
0,10 Silber (göldisch).

99,12.

Der Schwefelgehalt dieses Rückstandrohsteins ist sonach grösser als der des Rohsteins vom Verschmelzen alter Haldenschlacken und eben so gross wie der des gewöhnlichen Freiberger Rohsteins. In Bezug auf den Kupfergehalt des untersuchten Rohsteins ist zu bemerken, dass derselbe im Verhältnisse zu dem oben genannten Kupfergehalte der Amalgamirrückstände grösser sein sollte, da auch durch die Zuschlagskiese der Beschickung jedenfalls noch etwas Kupfer zufloss. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass sich bei diesem Schmelzen ein mehr oder weniger grosser Theil des in den Rückständen enthaltenen Kupferoxyds in Folge seiner ausserordentlich grossen Vertheilung der Reduction entzogen und verschlackt hat.

Digitized by Google

4) Schlacken vom Verschmelzen der Amalgamirrückstände.

Die Schlacken von der Verarbeitung der oben gedachten Amalgamirrückstands-Beschickung wurden vor der Untersuchung nach dem Pulvern wiederholt geschlämmt, um alle darin enthaltenen metallischen Theile zu entfernen.

100 Theile dieser Schlacken wurden zerlegt in:

46,30 Kieselerde,
43,60 Eisenoxydul,
2,80 Thonerde,
2,20 Baryterde,
1,72 Manganoxydul,
1,50 Kalkerde,
0,46 Bleioxyd,
0,21 Kupferoxydul,
Spur Schwefelsäure und Talkerde.

98,79.

Der Silbergehalt der Schlacke betrug im Centner $^1/_4$ Loth.

Bei diesem Schmelzen sind demnach aller schwefelsaure Baryt und die übrigen in den Amalgamirrückständen enthaltenen schwefelsauren Salze völlig zerlegt worden und ihre Basen haben sich mit Kieselerde verbunden.

So leicht überdiess der schwefelsaure Baryt durch Kohle in erhöhter Temperatur erhitzt wird, so unvollkommen erfolgt die weitere Zerlegung des Schwefelbaryums bei Concurrenz elektro-positiverer Metalle oder deren Oxyde, als das Baryum ist.

Es findet hierbei, und auch blos in einzelnen Fällen, nur eine geringe Schwefelung des elektro-positiven Metalles statt, so z. B. wenn Eisen im metallischen oder oxydirten Zustande mit schwefelsaurem Baryt und Kohle in erhöhter Temperatur behandelt wird. Fügt man diesem Gemenge geschlämmte Kieselerde oder ein höheres Erdensilicat, wenn auch in kleinen Mengen, zu, so erfolgt die Zersetzung des schwefelsauren Baryts leicht, und es resultirt ein Doppelsilicat von Baryterde und Eisenoxydul, zugleich eine mehr oder weniger grosse Menge Eisensulfuret.

5) Waschbottichrohmetall.

Das Amalgam, welches aus den Amalgamirrückständen

Digitized by Google

erhalten wird, ist bekanntlich viel silberärmer als das gewöhnliche Amalgam, seiner Hauptmasse nach Kupferamalgam, und enthält überdiess noch Eisen, Antimon, Blei u. s. w. Nach dem Ausglühen desselben bleibt Waschbottichrohmetall zurück, welches, um es von den zuletzt genanten Metallen zu befreien, nach dem Granuliren mit entwässertem Glaubersalze und Pottasche in hessischen Tiegeln unter einer Kochsalzdecke eingeschmolzen wird. Eine im April 1838 genommene Probe Waschbottichrohmetall zeigte folgende chemische Zusammensetzung in 100 Theilen:

86,50 Kupfer,
11,98 Silber,
1,20 Eisen,
0,30 Antimon,
Spur Blei und Schwefel.

99,98.

Das bei der Analyse erhaltene Chlorsilber schwärzte sich sogleich am Lichte, war demnach nicht quecksilberhaltig.

6) *Zusammensetzung der Bleikönige vom Probiren bleiischer Abfälle aus Bleiweiss- und Bleizucker-Fabriken.*

Von Bleiweiss- und Bleizucker-Fabriken werden öfters bleiische Abfälle (Bleigekrätz) an die hiesigen königlichen Schmelzhütten geliefert, wobei deren Bleigehalt, Behufs der Bezahlung, durch die gewöhnliche Freiberger Bleiprobe auf trockenem Wege ermittelt wird. Da mehrfach vermuthet wurde, dass die beim Probiren derartigen Gekrätzes fallenden Bleikönige kein reines Blei seien, so wurde ich veranlasst, den wahren Bleigehalt derselben auf nassem Wege zu ermitteln. Bleikönige, welche beim Probiren dergleichen Bleigekrätzes auf der Muldner Schmelzhütte erhalten worden waren, wurden in 100 Theilen zusammengesetzt gefunden aus:

92,00 Blei,
6,20 Antimon,
1,10 Kupfer,
0,60 Eisen,
Spur Silber.

99,90.

Digitized by Google

Sonach waren die gedachten Bleikönige kein reines Blei, sondern enthielten nahe an 8 p.C. fremdartige Metalle, die sich bei der Behandlung von metallischem Blei oder Bleiglätte mit Essigsäure in den genannten Fabriken in den Rückständen concentriren, indem sie von dieser Säure weniger leicht als Bleioxyd aufgelöst werden. Auf diesen Umstand dürfte im Allgemeinen bei der Abschätzung des Werthes solcher bleihaltigen Abfälle nach dem Ergebniss der trockenen Probe Rücksicht zu nehmen sein.

XX.

Ueber das Knistersalz von Wieliczka.

Von

H. ROSE.

(Aus den Berichten der Berliner Akademie von 1839, pag. 149.)

Das verknisternde Steinsalz von Wieliczka ist zuerst durch Hrn. Boué bekannter geworden, der eine Probe davon Hrn. Dumas zur Untersuchung übersandte. Dieses Steinsalz unterscheidet sich von dem verknisternden Kochsalze dadurch, dass es nicht nur beim Erhitzen, sondern auch bei seiner Auflösung im Wasser verknistert. In dem Maasse, dass es sich in Wasser auflöst, entwickeln sich unter Verknistern Gasblasen. Offenbar ist dieses Gas in einem sehr verdichteten Zustande im Salze eingeschlossen und ist die Ursache, dass dasselbe sowohl beim Erhitzen als auch bei der Auflösung in Wasser verknistert.

Dumas fand, dass das aus diesem Steinsalze erhaltene Gas, mit Sauerstoffgas gemengt, wie Wasserstoffgas detonirt, vermuthet aber in demselben noch einen Gehalt von Kohle. Es standen ihm zu geringe Mengen des Salzes zu Gebote, um genauer das in demselben enthaltene verdichtete Gas zu untersuchen.

Durch Hrn. Prof. Zeuschner in Krakau erhielt der Verfasser eine bedeutende Menge des Knistersalzes, wodurch er in den Stand gesetzt wurde, die Beobachtungen des Herrn Dumas zu wiederholen und zu bestätigen.

Die verschiedenen Stücke des Salzes geben nicht gleiche Mengen von Gas bei der Auflösung in Wasser. Die grösste

Digitized by Google

Menge, die man davon erhält, ist die Hälfte vom Volumen des Salzes, ein Verhältniss, wie es auch schon Hr. Dumas gefunden hat.

Bei einer Untersuchung vermittelst Verbrennens mit Sauerstoffgas zeigte das erhaltene Gas nahe die Zusammensetzung des Sumpfgases (CH_4), das in dem Salze wahrscheinlich so verdichtet ist, dass es bei dieser Verdichtung flüssig oder fest geworden sein muss, beim gewöhnlichen Druck der Luft aber gasförmig wird.

Eine besondere Aufmerksamkeit verdient das Knistersalz in so fern, als eine grosse Menge von in der Natur vorkommenden Mineralien wie das Knistersalz beim Erhitzen verknistern, ohne dass man dabei entweichende Feuchtigkeit wahrnehmen kann. Es ist vielleicht möglich, dass die Ursache dieses Verknisterns wie beim Knistersalz von entweichender Luft herrührt, die wie bei diesem in einem verdichteten Zustande in den Mineralien enthalten sein muss.

XXI.

Chemische Notizen.

Von

THOMAS LEYKAUF,

Lehrer der Chemie an der polytechnischen Anstalt in Nürnberg. *)

1) Ueber die Fällung des metallischen Kupfers aus neutralem schwefelsaurem Kupferoxyd durch Zink und durch das dabei frei werdende Wasserstoffgas.

Löst man in schönen reinen Krystallen krystallisirten Kupfervitriol in 3 Th. heissem Wasser, bringt die Lösung vorsichtig in eine tubulirte Retorte und erhitzt sie bis zu 90° C., so entbindet sich beim Einbringen von Zinkblechen eine bedeutende Menge Wasserstoffgas. Um sich zu überzeugen, dass das sich entwickelnde Gas reines Wasserstoffgas ist, darf man die Retorte blos mit einem gewöhnlichen Apparat zum Auffangen der Gase in Verbindung bringen und die obere Oeffnung

---

*) Entnommen aus Leuchs's polytechnischer Zeitung, Jahrgang 1839.

Digitized by Google

der Retorte nach dem Einbringen der Zinkbleche schnell schliessen. Das aufgefangene Gas zeigt sich beim Verbrennen und durch andere Prüfungsmittel als reines Wasserstoffgas.

Das bei diesem Process erhaltene Kupfer enthält zugleich Kupferoxyd. Die Reduction des Kupferoxydes könnte daher bei gewöhnlicher Temperatur durch das bei seiner Entbindung in Wasser gelöste Wasserstoffgas geschehen, was bei einer heissen Kupfervitriollösung nicht der Fall sein kann, da dieselbe Wasserstoffgas nicht absorbirt und dabei die Ausdehnung dieses Gases bedingt.

2) *Ueber das zinnsaure Kupferoxydulhydrat.*

Wenn man Zinnsalz in ätzendem Kali löst, so erhält man bei Zusatz von neutralem salpetersaurem Kupfer bis zur vollkommenen Fällung einen grüngelben Niederschlag, welcher unter Abhaltung der Luft ganz gelb und endlich roth wird. An der Luft jedoch zersetzt sich dieses gebildete zinnsaure Kupferoxydul und liefert Kupferoxydhydrat und Zinnoxydhydrat. Glüht man den Niederschlag unter Abhaltung der Luft, so erhält man Kupferoxydul und sogar metallisches Kupfer, wenn Zinnoxydul im Ueberschuss vorhanden war.

Eine Mischung von Zinnsalz, Kupfervitriol und wasserfreier Soda in dem Verhältniss von 2 : 1 : 3 giebt sogar metallisches Kupfer.

3) *Grüner, ölartiger Körper aus chromsaurem Kali, zu Firnissen, zum Färben der Kautschukmassen und als ächte grüne Dinte benutzbar etc.*

Wenn Weingeist von 32 Grad Richter mit Schwefelsäure erhitzt wird und man giesst diese Masse in eine concentrirte Lösung von chromsaurem Kali, so erzeugt sich eine dunkelgrüne ölartige Masse (welcher jedoch keine wirkliche Oelbildung zu Grunde liegt), die in Weingeist unlöslich, in Wasser aber löslich ist.

Die Masse, mit Oelfirniss gemischt, eignet sich vortrefflich zum Ueberziehen des Holzes, der Steine etc. und giebt den Firnissen eine herrliche dunkelgrüne Farbe.

Desgleichen vermischt sich dieser Körper sehr leicht mit Kautschuk-Firniss und färbt denselben schön dunkelgrün, ohne

Digitized by Google

dass die Consistenz und Elasticität des Firnisses, selbst bei einem bedeutenden Zusatz von Farbe, nur im mindesten leidet.

Löst man diese grüne Masse in Wasser, so erhält man eine herrliche dunkelgrüne Dinte, welche weder Stahlfedern noch Papier angreift und unveränderlich ist. Diese eignet sich besonders für Linirmaschinen etc.

Durch Einleiten von schwefliger Säure in Weingeist und Fällen mit chromsaurem Kali wird dieser Körper (schwefelsaures Chromoxyd) auch erzeugt.

4) *Ueber die leichte Entzündbarkeit der Rothfeuer mit salpetersaurem Strontian.*

Wenn Rothfeuer aus salpetersaurem Strontian, chlorsaurem Kali und Schwefel bereitet wird, so hat man sehr darauf zu achten, dass das salpetersaure Strontian nicht eher unter die Mischung kommt als etliche Minuten vor dem Abbrennen, da dieser Körper aus der Luft und dem Gemisch Feuchtigkeit anzieht, sich erwärmt und die Zersetzung des Gemisches bedingt.

5) *Blaues Feuer mit salpetersaurem Kupfer.*

Anstatt des so äusserst leicht sich zersetzenden Kupferammoniaks bei blauem Feuer leistet salpetersaures Kupfer, mit Ueberschuss von Kalk gefällt, die vortrefflichsten Dienste, da hierbei nicht nur das Kupfer, sondern auch der Kalk eine blaue Färbung der Flamme bedingt.

6) *Verbesserte Bereitungsart des salpetersauren Zinnoxydes zur Scharlach- und Rosafärberei auf Wolle.*

Diejenigen Färber, welche mit Cochenille viel färben, also viel salpetersaure Zinnoxydlösung gebrauchen, können Folgendes von Hrn. Thomas Leykauf angegebene Verfahren mit Vortheil anwenden, weil sie dadurch

1) immer ein und dieselbe Lösung erhalten, die stets gleich rein, gleich stark ist und daher stets dieselbe Farbe erzeugt;
2) eine grössere Menge, und zwar auf sehr kurzem Wege erhalten;
3) an Salpetersäure ersparen.

Man nimmt zu diesem Zwecke 4 Pfund weisses krystal-

Digitized by Google

lisirtes Zinnsalz, wie dasselbe im Handel vorkommt, giebt es in ein Gefäss aus Steingut oder Porcellan und giesst darüber $1\frac{1}{4}$ Pfund Salpetersäure (reine und concentrirte des Handels).

Da diese Mischung eine Menge brauner Dämpfe (salpetrige Säure) entwickelt, so ist es gut, die Arbeit unter einem gut ziehenden Schlot vorzunehmen und sie als geendigt anzusehen, wenn die Entwickelung der Dämpfe aufhört. Die erhaltene syrupdicke Masse wird nun mit 1 Pfund Salzsäure versetzt und kann in einem gutbedeckten Steingutgefäss oder Glas aufbewahrt werden, ohne zu verderben.

Sollte die Entwickelung der Dämpfe nicht sogleich vor sich gehen, so reichen einige Streifen Stanniol oder leichte Erwärmung hin, dieselbe sogleich hervorzubringen. Während dieser Arbeit rührt man zuweilen mit einem hölzernen oder gläsernen Stab um.

Bei der Anwendung dieser Zinnlösung wird dieselbe beliebig mit Wasser verdünnt und auf 25 Pfund Tuch $1\frac{3}{4}$ Pfund davon verwendet.

7) Aechte violette Farbe für Porcellan-, Oel- und Wassermalerei.

Nach Hrn. Leykauf erhält man diese, wenn man salpetersaures Zinnoxyd (wie oben bereitet) mit neutralem chromsaurem Kali fällt, den erhaltenen Niederschlag in einem Seihtuch trocknen lässt und die nun durchscheinende bräunlichgelbe Masse in einem Tiegel bis zur hohen Rothgluth erhitzt. Die Farbe ist dunkelviolett und liefert bei Glasuren das hellste Rosa bis zum dunkelsten Violett.

XXII.

Literarische Nachweisungen.

Archiv der Pharmacie. October 1839.

Darstellung eines reinen kohlensauren Kali's. Von Dulk.
Chem. Untersuchung eines künstlichen Kohleneisens. Von Bley.

Dasselbe. November 1839.

Ueber die Cinnamyl- oder Zimmtsäure und deren Verbindungen und Zersetzungsproducte. Von C. Herzog.

Digitized by Google

Annalen der Pharmacie von Wöhler und Liebig. September 1839.

Beschreibung und Darstellungsweise einiger Stoffe aus Glaucium luteum etc. Von Probst.

Ueber den Giftstoff der Wurzel des Wasserschierlings (Cicuta virosa). Von G. Simon.

Ueber die wirksamen Bestandtheile der Wurzelrinde des Flieders (Sambucus nigra). Von E. Simon.

Ueber die Blätter des Kirschlorbeerbaumes (Prunus laurocerasus) und die Rinde der Traubenkirsche (Prunus Padus). Von E. Simon.

Ueber den flüssigen Storax. Von E. Simon.

Ueber Zusammensetzung des Bergamottöls. Von C. Ohme.

Ueber das Vorkommen des Jods im Leberthran. Von L. Gmelin.

Ueber einige aus dem Aceton entstehende Verbindungen. Von Plantamour.

Beiträge zur Kenntniss einiger Verbindungen aus der Benzoylreihe. Von Zinin aus Kasan.

Ueber Mannit und Schleim aus Runkelrüben. Von Kircher.

Leichte Darstellung des ersten Schwefelnatriums. Von Kircher.

Ueber Antimonsulfür-Schwefelnatrium. Von Kircher.

Annalen der Physik und Chemie, von Poggendorff. 1839. Nro. 10.

Ueber die Isomorphie zwischen manchen kohlensauren und salpetersauren Salzen. Vom Grafen F. Schaffgotsch.

Ueber den bleihaltigen Arragonit von Tarnowitz. Vom Prf. Kersten.

Ueber die Zusammensetzung des Petalits und Spodumens. Von Hagen.

Dasselbe. Nro. 11.

Ueber Zweifach-Schwefeläthyl. Von P. Morin.

Analyse des Phonoliths von Whisterschan, bei Teplitz. Von J. Redtenbacher.

Chemische Untersuchung des Aurichalcits vom Altai. Von Böttger.

Chem. Untersuchung eines Kobalterzes vom Tunaberg. Von Varrentrapp.

Versuche, Silberplatten gleichförmig mit Jod zu überziehen. Von Acherson. (Die Platte wird den Dämpfen einer Jodlösung ausgesetzt.)

Digitized by Google

XXIII.

Ueber einige Schmelzfarben aus Chromoxyd und chromsauren Salzen.

Von

Dr. LUEDERSDORFF.

Seit einiger Zeit erschien auf englischen und französischen Porcellan- und Steingutgeschirren eine grüne Farbe, welche durch ihre Schönheit bald so beliebt wurde, dass nur Geschirre in dieser Farbe zu den modernen gehörten. Die Farbe selbst nüancirt sich in den Malereien und Drucken vom reinen Mittelgrün durch Blaugrün bis zum Grünblauen und ist in allen diesen Tönen ausserordentlich klar und rein und von ausgezeichnetem Feuer. Sichtbar bildet Kupferoxyd, oder dessen feuerbeständige Salze, nicht das färbende Princip, denn niemals ist mit diesem Oxyde in der Schmelzmalerei eine so intensive Farbe wie die vorliegende herzustellen. Es war mir daher wahrscheinlich, dass diese Farbe keine einfache, sondern, wie auch schon aus den verschiedenen Nüancen hervorgeht, eine aus Gelb und Blau zusammengesetzte sei.

Da wir in der Schmelzmalerei für Blau nur Kobaltoxyd und für ein hier passendes Gelb nur Antimonsäure und einige feuerbeständige chromsaure Salze haben, so versuchte ich mehrere entsprechende Mischungen dieser Art, jedoch ohne Erfolg und in den Resultaten mit hinreichenden Andeutungen, um diesen Weg gänzlich zu verlassen.

Mischungen von Chromoxyd und Kobaltoxyd und deren feuerbeständige Salze gaben ebenfalls nur ganz unbrauchbare stumpfe und matte Farben; allein es lag dennoch in diesen Farben eine gewisse Annäherung an die gesuchte, und namentlich in denjenigen Mischungen, die aus den hiehergehörigen borsauren Salzen entstanden. Aus dieser Ursache versuchte ich es Chromoxyd und Kobaltoxyd, als borsaurere Salze, möglichst innig, und zwar inniger, als es durch mechanische Mischung möglich ist, zu vereinigen, nämlich durch gleichzeitige Präcipitation. Der Erfolg rechtfertigte die Voraussetzung und die ge-

Digitized by Google

suchte Farbe ward gefunden, und zwar in allen Nüancen, je nach dem Verhältniss des einen Oxydes zum andern.

Interessant erschien hierbei die färbende Kraft des Chromoxydes; denn obschon dasselbe selbst grün ist und das Kobaltoxyd, als blaues Princip, eine so ausgezeichnete Intensität besitzt, so waren Mischungen aus einem Theil Kobaltoxyd und zwei Theilen Chromoxyd, als Schmelzfarbe angewendet, nur rein Mittelgrün, ja sogar eher dem Grasgrünen als Blaugrünen sich nähernd.

Ich habe nun zur Darstellung dieser Farbe verschiedene Kobalt- und Chromsalze angewendet; ein Unterschied in den Resultaten zeigte sich indess nicht, ich mochte Chlorchrom und Chlorkobalt, oder Chromalaun und schwefelsaures Kobaltoxyd oder andere auflösliche Salze dieser Oxyde anwenden. Es kam nur darauf an, dieselben in möglichster Reinheit zu vereinigen.

Da die vorgenannten Salze der entsprechenden Oxyde ausserdem wenig im Handel vorkommen, so ist die gedachte Farbe aus den gebräuchlichsten Materialien auf folgende Weise zu bereiten.

200 Gr. doppeltchromsaures Kali werden in 4 Loth heissem destillirtem Wasser aufgelöst, der Auflösung werden alsdann $2\frac{1}{4}$ Loth Chlorwasserstoffsäure (1,16 spec. G.) zugesetzt, und das Ganze wird nun mit 4 Loth Weingeist von 85% Tralles vermischt.

Andrerseits löst man 150 Gr. kohlensaures Kobaltoxyd oder 105 Gr. reines Oxyd in 250 Gr. Chlorwasserstoffsäure auf und fügt die filtrirte Auflösung der obigen Mischung zu.

Die gesammte Flüssigkeit wird darauf eine Viertelstunde gekocht, wobei sich Sauerstoffäther und Essigsäure verflüchtigen, die Chromsäure von dem Kali getrennt und durch den Alkohol zu Chromoxyd reducirt, letzteres aber von der vorhandenen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wird.

Die so erhaltene grüne Flüssigkeit wird jetzt filtrirt und mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnt, darauf aber durch eine gesättigte Boraxauflösung niedergeschlagen. Die Präcipitation erfolgt nicht augenblicklich, weil ein Antheil Borax durch diejenige Quantität überschüssiger Chlorwasserstoffsäure neutralisirt wird, welche, zur leichteren Reduction der Chromsäure, der Mischung

Digitized by Google

beigegeben wurde, und weil die entstehenden borsauren Salze in dem sauren Medium auflöslich sind. Bei fernerem Hinzugiessen der Boraxauflösung bildet sich dann aber ein graugrüner, sehr voluminöser Niederschlag. Ist endlich so viel Boraxauflösung zugesetzt, dass die Flüssigkeit schwach alkalisch reagirt, so wird dieselbe mit dem Niederschlage aufgekocht, weil sich sonst der letztere nicht leicht absetzt. Durch das Aufkochen wird die Farbe des Präcipitats etwas lebhafter und zwar mehr hellblau. Natürlich muss der Niederschlag hierauf ausgewaschen werden; diess kann indess nur in dem Präcipitationsgefässe durch Abgiessen der Flüssigkeit und oft wiederholtes Ersetzen derselben durch Wasser geschehen, da ein Auswaschen auf dem Filter bei irgend grösseren Quantitäten der Niederschläge, wofern sie nicht entschieden körnig sind, ganz unzulänglich ist.

Ist das Aussüssen beendigt, so wird der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, getrocknet und stark ausgeglüht. Nach dem Glühen ist derselbe, wenn die Hitze nicht zu heftig war, schön blaugrün, bei heftiger und anhaltender Hitze aber fast schwarz, was seiner nachherigen Schönheit als Farbe jedoch keinen Abbruch thut, indem er schon beim Reiben auf dem Reibstein lebhaft grün wird.

Der vorbeschriebenen Darstellungsweise dieser Farbe habe ich, für den Chemiker, keinen Commentar beizufügen. Die beiden färbenden Oxyde befinden sich in ihrer Vermischung zu gleichen Theilen, und zwar als Borate. Für den in die chemische Action nicht Eingeweihten bemerke ich aber, dass, im Fall ein schon vorhandenes Chromoxydsalz angewendet werden soll, die Auflösung desselben nur mit der Auflösung des Kobaltsalzes gemischt zu werden braucht, und zwar ohne Zusatz von Alkohol, indem derselbe in diesem Falle überflüssig ist. Hiernach folgt natürlich, auch ohne Kochen, wie früher, die Präcipitation durch Borax.

Wie ich schon erwähnt, enthält die vorliegende Mischung die beiden Oxyde zu gleichen Theilen. Soll nun aber die Farbe weniger blaugrün, also mehr mittelgrün werden, so muss sich das Chromoxyd zu dem Kobaltoxyd wie 3 zu 2 verhalten. Die für dieses Verhältniss anzuwendenden Quantitäten sind demnach einerseits folgende:

Doppelt-chromsaures Kali	1	Loth	= 100
Heisses Wasser zum Auflösen desselben	5	—	= 500
Chlorwasserstoffsäure	$2\frac{1}{3}$	—	= 265
Weingeist	$4\frac{1}{2}$	—	= 288;

andrerseits:

Kohlensaures Kobaltoxyd	$\frac{1}{2}$	—	= 120
Chlorwsaserstoffsäure	$\frac{5}{6}$	—	= 200.

Die aus dieser Mischung nach dem Glühen hervorgehende Farbe ist gerieben zwar auch noch blaugrün, wird sie aber mit einem Fluss, der wenig Alkali enthält, auf der Glasur eingeschmolzen, so ist ihre Nüance ein brillantes Mittelgrün.

In welchem Verhältniss übrigens beide Oxyde zu einander auch stehen mögen, immer hat die Zusammensetzung des Flusses einen Antheil an der zu erwartenden Nüance. Enthält derselbe gar kein Alkali, sondern nur Bleioxyd, so nähert sich der Ton der eingeschmolzenen Farbe stets mehr dem Gelbgrünen; enthält er hingegen gleichzeitig etwas Alkali, so ist der Ton gleich dem der uneingebrannten Farbe, und ist das Alkali vorwaltend, so fällt die Farbe eingeschmolzen mehr blaugrün aus, als sie vor dem Schmelzen war. Dasselbe Verhältniss findet natürlich auch statt, wenn sie *unter* der Glasur eingebrannt wird, indem hier der grössere oder geringere Bleioxyd- oder Alkaligehalt der Glasur auf die Nüance von Einfluss ist.

In allen Fällen ist die Farbe sehr schön; sie hat eine grosse Klarheit und Tiefe, und diese letztere Eigenschaft macht es sogar erforderlich, wenn sie als Druckfarbe oder zum Fond dienen soll, dass sie mit Weiss gemischt werde, weil sonst jeder dickere Pinselstrich durch Verdunkelung sichtbar wird. Zu dieser Mischung eignet sich nichts besser als Zinnoxyd, besonders wenn es seinerseits mit einem mehr Alkali als Bleioxyd haltenden Fluss nicht zusammengeschmolzen, sondern nur gemischt wird. Wird die Farbe hiermit versetzt, so wird sie zwar lichter, aber eben dadurch um so schöner, auch lässt sie sich jetzt gleichförmig auftragen, ohne nach dem Einschmelzen, aus einleuchtenden Ursachen, hellere oder dunklere Stellen zu zeigen.

Was das Einschmelzen dieser Farbe überhaupt anlangt, so erfolgt dasselbe ohne alle Hindernisse, ja sogar sehr leicht. Und hierzu trägt hauptsächlich die Beschaffenheit der färbenden Oxyde,

Digitized by Google

indem sie als Borate innig mit einander gemischt sind, bei; auch läuft die Farbe nicht aus, d. h. die Malereien bekommen keine gelben Ränder, ein Fehler, den sonst alle Chromoxyde, wenn sie mit bleihaltigen Flüssen oder unter bleihaltigen Glasuren eingeschmolzen werden, an sich tragen.

Wie sich diese Farbe unter Porcellanglasur verhält, habe ich nicht untersucht, auch erlaube ich mir keine Voraussetzung da man nirgend leichter irrig schliesst als bei Schmelzfarben.

Eine zweite dem Chrom angehörige Schmelzfarbe habe ich in dem basisch-chromsauren Wismuthoxyd gefunden. Sie ist gelb und gehört deshalb zu den wenigen Farben, in denen die Chromsäure durch das Feuer nicht reducirt wird.

Dass ausser dem basisch-chromsauren Bleioxyd die Chromsäure auch mit andern Metalloxyden *basische* Salze bilden könne, hatte mir schon früher die Darstellung basisch-chromsauren Quecksilberoxydes bewiesen. Ich versuchte demnach ein basisch-chromsaures Wismuthoxyd darzustellen, und zwar nach der von Wöhler angegebenen Methode. Der Versuch gelang vollkommen. Es sind indess einige Vorsichtsmaassregeln nöthig, und deshalb erlaube ich mir das Verfahren näher zu beschreiben.

Zuerst muss man sich *neutrales* chromsaures Wismuthoxyd verschaffen, und diess erhält man sehr leicht, wenn man eine etwas saure Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd mit so viel Wasser verdünnt, bis dieselbe anfängt trübe zu werden, und dann durch eine mehr verdünnte Auflösung von neutralem chromsaurem Kali (gelbes Chromsalz) niederschlägt. Da die Wismuthauflösung nicht sehr verdünnt werden darf, weil sich sonst ein basisch-salpetersaures Wismuthoxyd ausscheidet, so kann man auch umgekehrt verfahren, d. h. man giesst die mehr concentrirte Wismuthauflösung in eine Auflösung des chromsauren Kali's, welche auf 60 Wasser 1 Theil chromsaures Kali enthält, so lange noch ein Niederschlag erfolgt. In beiden Fällen erhält man ein gelbes Präcipitat, welches, gehörig ausgewaschen und getrocknet, ein lebhaft citrongelbes Pulver darstellt.

Um hieraus das basisch-chromsaure Wismuthoxyd zu bereiten, zerreibt man das vorhin erhaltene neutrale Salz, welches, da dasselbe im Wasser nicht ganz unauflöslich ist, immer einigen Zusammenhang besitzt, möglichst fein. Hierauf bringt man auf einen Theil des Salzes 18 Theile Salpeter in einem geräu-

Digitized by Google

migen Tiegel zu mässigem Glühen und trägt nun, wie bei Bereitung des basisch-chromsauren Bleioxydes, das Wismuthsalz nach und nach ein. Hierbei hat man darauf zu achten, dass der Salpeter immer in mehr lebhaftem als schwachem Glühen bleibt, weil sonst die Zersetzung nicht vollständig erfolgt. Ist alles Salz eingetragen, wobei die gewöhnlichen Zersetzungserscheinungen, d. h. ein Entweichen von salpetriger Säure in rothgelben Dämpfen, sich zeigen, so muss man darauf achten, dass auf dem flüssigen Salpeter keine Klümpchen mehr schwimmen. Ist diess noch der Fall, so ist die Zersetzung noch nicht beendigt, und man muss den Tiegel so lange in mässigem Glühen erhalten, bis alle Körnchen von der Oberfläche verschwunden sind. Ist diess endlich erfolgt, so nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, lässt ihn etwas abkühlen und giesst dann den flüssigen Salpeter, der, wofern sich das Wismuthsalz zu Boden gesetzt hat, klar wie Wasser abläuft, von dem Bodensatz ab. Hat sich der Tiegel hierauf noch mehr abgekühlt, so giesst man ihn voll kochenden Wassers und rührt diess in Verlauf von einer Viertelstunde öfters um, wonach man dasselbe in ein anderes Gefäss entleert, den Tiegel aber von Neuem mit Wasser füllt und dieselbe Operation so oft wiederholt, als in dem Tiegel noch etwas von dem Bodensatz vorhanden ist. Hat man den letzteren sonach vollständig gewonnen, so giesst man die darüber stehende gelbe Flüssigkeit ab und wäscht denselben so oft mit Wasser aus, als sich diess noch irgend färbt. Dieser Bodensatz ist das verlangte basisch-chromsaure Wismuthoxyd; man sammelt dasselbe, nach recht sorgfältigem Waschen, auf einem Filter und trocknet es. Es hat eine sehr angenehme milde orangegelbe Farbe, ist etwas körnig und im Wasser unauflöslich. Schon bei dunklem Rothglühen kommt es in Fluss und gesteht nach dem Erkalten zu einer braunen krystallinischen Masse, die, gerieben, wieder ein orangegelbes Pulver giebt.

In der Gestalt nun, wie man dises Salz nach dem Auswaschen aus dem Salpeter gewinnt, bildet es die erwähnte Schmelzfarbe. Es darf daher nur mit irgend einem Fluss zusammengerieben und eingebrannt werden, wobei nur zu bemerken ist, dass es sehr leicht einschmilzt, indem das Salz an und für sich schon sehr leichtflüssig ist. Man kann ihm daher, als verglasendem Körper, schon einen etwas harten Fluss

Digitized by Google

beigeben. Erinnern muss ich nun aber, dass dieses Präparat, als Schmelzfarbe eingebrannt, keineswegs dieselbe Nüance giebt, die es vor dem Einschmelzen zeigt. Hier ist es schön orangegelb, nach dem Einschmelzen aber eben so schön citrongelb. Sehr ähnlich ist die Farbe derjenigen, die man aus chromsaurem Baryt erhält, nur mit dem Unterschied, dass sie mehr Klarheit hat und viel leichter und glatter einschmilzt als das Barytgelb.

Es versteht sich übrigens von selbst, dass diese Farbe nur eine bedingte Anwendung finden kann, denn da sie vor dem Brennen ganz anders aussieht als nachher, so ist sie in keinem Fall zu Mischungen, mit denen man wirklich malen will, zu gebrauchen, und man kann sie nur, wo es auf allgemeine Färbung ankommt, anwenden. Sie verträgt übrigens starke und anhaltende Hitze, doch habe ich sie nicht *unter* der Glasur versucht.

Ich habe jetzt noch einiger Versuche zu erwähnen, die ich zur Darstellung der Pinkcouleur angestellt, und die einige interessante Erscheinungen darboten.

Bekanntlich hat uns Malaguti eine Analyse dieser Farbe und auch eine Synthese derselben geliefert. Auch hat er, auf einige Versuche gestützt, die Meinung ausgesprochen, dass das Chrom als Oxyd und nicht als Säure, in Verbindung mit Zinnoxyd und Kalk, diese Farbe liefere. Gewisse Andeutungen liessen mich indess doch vermuthen, dass diess nicht das wahre Verhältniss der verbundenen Substanzen sei, dass die Verbindung also nicht aus zinnsaurem Chromoxyd und Kalk, sondern aus überbasischem chromsaurem Zinnoxyd und chromsaurem Kalk bestehe. Diess letztere Verhältniss schien mir besonders der Umstand anzudeuten, dass das Chromoxyd so leicht bis zur Säure oxydirt wird, wenn ihm, unter Vermittelung eines hohen und anhaltenden Hitzegrades, eine metallische Base in überwiegender Menge zur Seite steht. Wir sehen diess nicht nur an den gelben Rändern, welche Schmelzmalereien mit Chromoxyd unter bleihaltigen Glasuren, zu grossem Verdruss der Maler, durch das Einschmelzen annehmen, sondern auch an den gelben Beschlägen, welche weisse Geschirre erhalten, wenn sie solchen, die mit Chromoxyd bemalt sind, nahe stehen; und endlich an den selbst massenhaften krystallinischen Ueberzügen von chromsaurem Bleioxyd, welche

beim Einschmelzen von Chromoxyd mit sehr bleihaltigen Flüssen, oder unter eben solchen Glasuren, die Malereien bedecken und verderben. Warum sollte also das Chromoxyd im Beisein von Zinnoxyd sich nicht auch bis zur Säure oxydiren, um mit diesem, wie mit dem Bleioxyd, ein Salz zu bilden? Zwar ist das Zinnoxyd eine sehr schwache Base und tritt sogar nicht selten in die Reihe der Säuren, indessen hält es doch, der Chromsäure gegenüber, den elektro-positiven Charakter fest.

Folgender Versuch scheint diese Annahme zu bestätigen. In Erwartung, dass die Pinkcouleur noch besser ausfallen müsse, wenn die zu ihrer Darstellung erforderlichen Oxyde inniger gemischt seien, als es durch ein mechanisches Zusammenreiben möglich ist, präcipitirte ich Zinnchlorür, Chlorcalcium und Chromalaun, nach dem vorgeschriebenen Verhältniss, in den entsprechenden Aequivalenten, gemeinschaftlich aufgelöst, durch kaustisches Ammoniak, trocknete den Niederschlag, ohne auszuwaschen, und setzte ihn in grösseren zusammengebackenen Stücken einer dreistündigen Weissglühhitze im lutirten Tiegel aus.

Beim Oeffnen des Tiegels zeigte sich zuerst eine auffallende Erscheinung darin, dass sowohl der Decktiegel, wie der ganze Raum über dem eingetragenen Präparat, mit glänzenden dünnen, spiessigen Krystallen, zum Theil von $^3/_4$ Zoll Länge, angefüllt war. Die Krystalle waren durchsichtig und von einer sehr reinen röthlichen Amethystfarbe. Die auf dem Grunde des Tiegels befindliche Masse zeigte dieselbe Farbe, doch kräftiger, indem sie opak war. Wurden die Stückchen zerschlagen, so erschienen alle im Innern grün und nur von einer dünnen, rothen Rinde umgeben.

Bei Wiederholung des Versuches, jedoch mit der Abänderung, dass das Präcipitat, vor dem Eintragen in den Tiegel, fein gepulvert wurde, erschienen dieselben Krystalle und in derselben Farbe, auch eben so das auf dem Boden des Tiegels befindliche Pulver, jetzt aber durch und durch roth gefärbt ohne die geringste Spur von Grün.

Sollte man hier nicht mit Gewissheit annehmen können, dass eine Oxydation und zwar auf Kosten des Sauerstoffes der Luft stattgefunden habe? Denn wie reducirend anfangs auch das Chlorammonium bei seiner Zersetzung gewirkt haben mag,

Digitized by Google

so konnte diess bei dem anhaltenden Glühen späterhin von keinem Einfluss mehr sein, auch gab ein abermaliger Versuch, wo die Oxyde durch kohlensaures Natron gemeinschaftlich als theilweis kohlensaure Salze niedergeschlagen und der Niederschlag vollkommen ausgewaschen worden war, genau dieselben Resultate. Es waren auch hier die Stücken des in Massen geglühten Präparats im Innern reducirt, auf der Oberfläche aber oxydirt — wofern nämlich die rothe Färbung als eine Oxydation anzusprechen ist.

Was die vorerwähnten Krystalle anlangt, so repräsentiren diese wohl eigentlich die chemische Verbindung der vereinigten Oxyde, und die übrige Masse enthält diese Verbindung mit noch unverbundenen Elementen gemengt, was denn auch der Umstand beweist, dass sich aus der opaken Masse chromsaurer Kalk extrahiren lässt. Ob indess alle drei Oxyde in diesen Krystallen salzartig verbunden sind oder ob sie nur aus basisch-chromsaurem Zinnoxyd bestehen, was deshalb nicht unwahrscheinlich wäre, weil ich dieselben, wiewohl von etwas anderer Farbe, auch aus dieser einfacheren Zusammensetzung erhielt, muss ich dahin gestellt sein lassen. Denn obschon sich diese Krystalle in voluminösen Massen bilden, ist ihre Quantität doch immer viel zu gering, um sie näher untersuchen zu können. Nur so viel kann ich darüber sagen, dass sie zu den indifferentesten Verbindungen gehören; denn weder rauchende Salpetersäure, Königswasser, noch concentrirte Schwefelsäure, noch höchst concentrirte Aetzlauge zeigten, so wenig kalt wie kochend, irgend eine Wirkung auf dieselben.

In Hinsicht der Brauchbarkeit der aus obigen Versuchen hervorgegangenen Pinkcouleuren kann ich nicht behaupten, dass sie einen Vorzug vor der auf gewöhnlichem Wege dargestellten Farbe aufzuweisen gehabt hätten. Sie unterlagen denselben Bedingungen für ihre Entwickelung während des Einschmelzens, wie die gewöhnlich bereitete Pinkcouleur. Das heisst, sie verlangten eben so wohl eine Glasur, welche weder ganz bleifrei noch sehr bleihaltig sein darf, die ausserdem aber ein starkes Feuer vertragen muss, weil nur bei einem solchen sich die Farbe in voller Schönheit entwickelt. Die beste Pinkcouleur, d. h. nicht die vorher am schönsten gefärbte, sondern die beim Einschmelzen sich am schönsten entwickelnde, er-

Digitized by Google

hielt ich dadurch, dass ich 100 Theile Zinnsäure (es bedarf keineswegs der durch Oxydation des Zinns vermittelst Salpetersäure gewonnenen, sondern es reicht eben so gut die durch Calcination bereitete hin) 34 Theile weissen Marmor und 2½ Theil doppeltchromsaures Kali auf einem Reibstein mit Wasser, eben so fein als genau, zusammenrieb, darauf trocknete, und wiederum feinzerrieben im lutirten Tiegel drei Stunden lang einer im Windofen vermittelst Coaks hervorgebrachten Weissgluth aussetzte und darauf mit kochendem Wasser so lange extrahirte, als diess noch irgend Spuren von Farbe auszog.

So angenehm die Wirkung ist, welche Drucke unter der Glasur in dieser Farbe hervorbringen, so findet ihre Anwendung doch manche Hindernisse. Einmal ist sie als Schmelzfarbe zu Malereien *auf* der Glasur gar nicht zu gebrauchen, denn sie wird erst durch anhaltendes Schmelzen in starker Hitze zur Farbe, und zweitens hängt nicht nur ihre Schönheit, sondern sogar ihre Entwickelung überhaupt, selbst bei Anwendung *unter* der Glasur, von der Zusammensetzung dieser letzteren ab.

Wie ich schon erwähnt habe, verlangt die Pinkcouleur eine Glasur, die wenig, aber doch etwas Bleioxyd enthält, aus welcher letzteren Ursache ich dieselbe auch nie unter Porcellanglasur zum Vorschein bringen konnte. Da nun aber eine bleiarme und harte Glasur wieder nicht auf jedem Scherben steht, d. h. ohne Haarrisse bleibt, so hängt die Anwendbarkeit dieser sonst schönen Farbe sogar von der Masse ab, aus welcher das Geschirr fabricirt wird, und somit sind ihrer Anwendung mancherlei erschwerende Bedingungen vorgeschrieben.

Viel grösser dagegen ist der Umfang der Anwendbarkeit für den von Malaguti dargestellten sogenannten mineralischen Lack. Und diess vorzüglich deshalb, weil diese Substanz, so wie sie bereitet ist, auch als Farbe fertig ist. Sie braucht also nicht erst sich im Schmelzen zu erzeugen, sondern sie braucht nur eingeschmolzen zu werden, um in eben dem Ton zu erscheinen, den sie schon vor dem Einschmelzen hatte. Daher kann diese Farbe sowohl *unter* der Glasur wie *auf* der Glasur, ja auch zu jeder Malerei benutzt werden, da sie jedwede Mischung verträgt und gleich den beabsichtigten Ton zeigt. Auch bedingt sie keineswegs eine besondere Zusammen-

Digitized by Google

setzung des Flusses oder der Glasur, da sie unverändert nicht allein mit einem nur bleihaltigen, sondern auch mit einem bleifreien Fluss einschmilzt.

Bei Bereitung dieser Farbe kommt es natürlich darauf an, dass sie so rein und schön als möglich ausfällt, da man von späterer Belebung nichts mehr zu erwarten hat. Wie Malaguti indessen die Darstellung dieser Farbe vorschlägt, habe ich sie nie recht rein erhalten können; immer war der Ton etwas grau. Ich versuchte deshalb ein basisches chromsaures Zinnoxyd darzustellen und diess durch Glühen in diejenige Modification zu bringen, welche die gedachte Farbe giebt.

Chromsaures Zinnoxyd bildet sich angeblich als ein schön gelber Niederschlag durch wechselseitigen Austausch von Base und Säure, wenn ein chromsaures Alkali mit einem Zinnoxydsalz gemischt wird. Ich war erstaunt, einen fast weissen Niederschlag zu erhalten, als ich neutrales chromsaures Kali durch Zinnchlorid präcipitirte. Da die Präcipitation jedoch nur so lange fortgesetzt worden war, als die Lösung des Chromsalzes noch nicht sauer reagirte, so glaubte ich, der Niederschlag sei nur Zinnoxydhydrat, während das einfache chromsaure Kali in doppeltes verwandelt worden sei. Dem war indess nicht so, denn trotz alles Auswaschens und Auskochens zeigte dieser Niederschlag durch Annahme einer Lilasfarbe vor dem Löthrohr unverkennbar den Chromgehalt. Ich muss denselben sonach für ein basisches chromsaures Zinnoxyd halten.

Die Flüssigkeit, aus welcher dieses Präcipitat gewonnen worden war, gab nun aber durch ferner hinzugesetztes Zinnchlorid immer neue Niederschläge, und diese zeichneten sich durch eine dunklere Farbe aus. Dieselben ausgesüsst, d. h. so lange, als präsumtiv noch fremde Beimischungen vorhanden sein konnten (das Waschwasser färbt sich nämlich immer gelb, bis endlich eine Veränderung des Niederschlags eine sehr entfernte Grenze stellt), liessen die Niederschläge in schön gelber Farbe erscheinen. Getrocknet bilden dieselben dichte Massen mit glänzendem Bruch. Diess ist jedenfalls nur das angenommene chromsaure Zinnoxyd; wahrscheinlich ist es ein saures Salz, wie das oben erhaltene ein basisches ist, während das neutrale

fehlt. Die wahre Zusammensetzung dürfte indess schwierig zu ermitteln sein, da bei der Präcipitation erstens die umwechselnden Bestandtheile der tauschenden Salze nicht gerade in einander aufgehen, und zweitens der gebildeten Verbindung durch das Auswaschen fortwährend Säure entzogen wird.

Dieses gelbe chromsaure Zinnoxyd ist in der That wenig constant. Denn nicht allein dass es durch Digestion mit neutralem chromsaurem Kali sehr schnell in die erst beschriebene fast weisse Verbindung übergeht, sondern schon durch fortgesetztes Aussüssen wird es in das basische Salz verwandelt. Dasselbe findet statt, wenn die gelbe Verbindung so oft mit Kalkwasser ausgekocht wird, als sich diess noch gelb färbt. In diesem letztern Falle ist die Farbe des Präparats, so blass sie auch ist, doch von einem etwas wärmeren Ton, als wenn das gelbe Salz durch reines Wasser zersetzt wird.

Ich muss noch einer dritten Methode erwähnen, um aus dem gelben chromsauren Zinnoxyd das basische Salz zu erhalten, und zwar deshalb, weil eben diese Verfahrungsweise, obschon sie etwas umständlicher ist, späterhin den schönsten mineralischen Lack giebt. Es ist die Zersetzung durch glühenden Salpeter. Liegt es also in der Absicht, diese letztere Methode anzuwenden, so verfährt man folgendermaassen: Man löst neutrales chromsaures Kali in dem 50fachen Gewicht Wasser auf und fügt der Auflösung so lange eine mehr oder weniger verdünnte Auflösung (es kommt auf den Grad der Verdünnung hier eben nicht an) von Zinnchlorid hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht. Dieser wird im Präcipitations-Gefäss gut ausgewaschen und auf dem Filtrum gesammelt. Ist alles Wasser abgetropft, welches indess stets gefärbt bleibt, so reibt man den nassen Niederschlag in einer Reibschale mit seinem halben Volumen gepulverten Salpeters und lässt die Masse darauf eintrocknen. Sie wird nach diesem fein gepulvert und nach und nach in schwach glühenden Salpeter eingetragen. Die Zersetzung erfolgt hier wie gewöhnlich, und auch hier lässt man, nachdem man den Tiegel aus dem Feuer gehoben, denselben eine kurze Zeit ruhig stehen, damit sich die bezweckte Verbindung zu Boden setzen könne. Der flüssige Salpeter wird darauf abgegossen, wonach er zu einem gelben Kuchen

Digitized by Google

erstarrt, das gebildete basisch chromsaure Zinnoxyd aber durch Aufweichen vermittelst heissen Wassers, aus dem Tiegel abgelöst. Zuletzt wird dasselbe so lange ausgesüsst, als das Aussüsswasser noch alkalisch reagirt. Hierbei muss ich bemerken, dass, wenn gegen das Ende des Auswaschens das Wasser trübe bleibt, diess auf eine zu weit vorgeschrittene Zersetzung hindeutet, indem nun zinnsaures Kali in eine milchige Auflösung kommt. Dieser Umstand hat indess nicht viel zu bedeuten, denn es geht hierdurch nur wenig verloren. Der bei weitem grössere Theil des Chromsalzes setzt sich zu Boden und die milchige Flüssigkeit kann von demselben abgegossen werden. Geschieht das Auswaschen nicht durch destillirtes, sondern durch Brunnenwasser, was dann ziemlich gleichgültig ist, wenn das zu gewinnende basisch chromsaure Zinnoxyd als Farbe benutzt werden soll, so zeigt sich das Milchigwerden des Auswaschwassers nicht, die Zersetzung des Salpeters und chromsauren Zinnoxydes müsste denn schon in bedeutendem Grade stattgefunden haben.

Das so gewonnene basisch-chromsaure Zinnoxyd, von schmuzig blassgelber Farbe, muss nun noch in diejenige Modification versetzt werden, in welcher es die verlangte Farbe liefert. Hierzu bedarf es nichts weiter als eines zwei- bis dreistündigen heftigen Glühens. Geschieht das Ausglühen dergestalt, dass der Tiegel mit Kohlen (am besten Coaks) umschüttet, in einem Windofen erhitzt wird, so muss derselbe natürlich lutirt sein. Kann er aber in einen Porcellanofen eingesetzt werden, so ist es besser, ihn nur lose zu bedecken, und ist die Quantität der auszuglühenden Masse beträchtlicher, so ist es nothwendig, sie in eine mehr hohe als flache Kapsel einzuschliessen, um der Luft einen leichteren Zugang zu derselben zu verschaffen. Dieselbe Manipulation ist auch bei Bereitung der Pinkcouleur zu empfehlen.

Die nach dem Glühen erhaltene Substanz ist körnig, mitunter schwachglänzend; sie hat eine sehr schöne reine, pfirsichblüthrothe Farbe, sehr ähnlich der des auf trockenem Wegebereiteten Chlorchrom i. Min. Dabei ist sie sehr hart, doch zeigen die Körnchen untereinander wenig Zusammenhang. Von Säuren wird sie nicht verändert.

Digitized by Google

Durch gleichartiges Glühen derjenigen basisch-chromsauren Zinnoxyde, die ich entweder gleich als Niederschlag, oder durch Digestion mit neutralem chromsaurem Kali, oder Kalkwasser, aus dem sauren Salz erhielt, konnte ich nicht so schöne und reine Farben gewinnen, wiewohl sie der obigen sehr nahe kamen. Das durch Digestion mit Kalkwasser dargestellte basisch-chromsaure Zinn gab insbesondere, obschon eine angenehme, doch mehr in's Rothe fallende Farbe, indem sich die Einwirkung des Kalkes, von dem dieses Präparat niemals frei sein kann, sichtbar geltend machte.

Obgleich die Bereitung des mineralischen Lackes aus basisch-chromsaurem Zinnoxyd nach der eben angeführten Weise vortrefflich gelingt, so ist sie doch nicht ganz ohne Beschwerde, namentlich in der Darstellung des basisch-chromsauren Zinnoxydes; ich habe daher versucht, diese Farbe durch Oxydation und Vereinigung ihrer Bestandtheile im Feuer zu erhalten. Zu diesem Zweck mischte ich die Lösungen von 282,4 Zinnchlorür und 7,6 doppeltchromsaurem Kali mit einander, fügte einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu und kochte, zur gänzlichen Reduction der Chromsäure, die Mischung einige Minuten lang. Die grüne, klare Flüssigkeit (ist sie nicht ganz klar, so nehmen einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure die Trübung hinweg) wurde darauf durch Ammoniak niedergeschlagen, der weisslichgrüne Niederschlag getrocknet, zerrieben und heftig geglüht.

Die Masse war hiernach lilasfarbig, doch nicht rein, sie war etwas grau. Dasselbe war der Fall, wenn die obige Mischung durch Borax präcipitirt wurde, doch enthielt die Masse in diesem letzteren Zustande sehr reine und schöne, dunkel lilasfarbige Körnchen, weshalb ich glaube, dass das Glühen nur hätte länger fortgesetzt zu werden brauchen, um durch vollständigere Oxydation einen reinen Lack zu erhalten. Es wäre demnach dieser Weg zur weiteren Vorfolgung zu empfehlen.

Da der mineralische Lack gewissermaassen die Basis der Pinkcouleur bildet, so versuchte ich auch aus demselben die letztere darzustellen. Es wurden also 100 Theile des Lackes mit 34 Theilen kohlensaurem Kalk innig gemischt und darauf heftig geglüh Die erhaltene Masse war dunkel braunroth und eine wirkliche Pinkcouleur. Der Kalk bringt also auf die bereits gebildet Verbindung dieselbe Wirkung hervor, als

Digitized by Google

wenn alle drei Oxyde von Anfang an diejenige Stellung gegen einander einnehmen, welche ihre Verbindungs-Interessen unter den obwaltenden Umständen bedingen.

Wie sich erwarten liess, blieb der Kalk jedoch ohne Wirkung, wenn er an eine feuerbeständige Säure gebunden war. Wurden nämlich 141,2 Theile Zinnchlorür, 37,3 Chlorcalcium und 1,9 doppelt chromsaures Kali gemeinschaftlich in Wasser, welches durch Chlorwasserstoffsäure angesäuert war, aufgelöst, darauf gekocht und nachher durch Boraxauflösung niedergeschlagen, der getrocknete Niederschlag aber heftig geglüht, so wurde keine Pinkcouleur gebildet, sondern nur mineralischer Lack, und zwar ziemlich von der Farbe desjenigen, der aus basisch-chromsaurem Zinnoxyd durch einfaches Glühen bereitet worden war. Kochende Chlorwasserstoffsäure veränderte diesen kalkhaltigen Lack eben so wenig wie den kalkfreien, während die gewöhnliche Pinkcouleur schnell dadurch zersetzt und durch Extraction von chromsaurem Kalk auf ihre Basis, den mineralischen Lack, in Farbe und Verhalten, zurückgeführt wird. Beim Einschmelzen dieses kalkhaltigen Lackes unter der Glasur, so wie mit einem Fluss, erlitt derselbe eben so wenig eine Veränderung wie der andere; er zeigte nach dem Schmelzen dieselbe Nüance wie vorher.

Es giebt das Präparat mithin gleichfalls eine gute Schmelzfarbe, und das um so mehr, als die Bereitung sehr einfach ist; doch dürfte sie das reine basisch-chromsaure Zinnoxyd in der Modification als mineralischen Lack nicht ganz ersetzen, da dieser letztere als Farbe doch eine etwas andere Nüance als das vorgedachte Präparat liefert.

Digitized by Google

XXIV.

Versuche über einige Contactsubstanzen, welche das Verbrennen anderer fördern oder hemmen,

unternommen im physikalisch-chemischen Seminar zu Halle
von
WOLDEMAR MARBACH.

Döbereiner zeigte schon im Jahre 1822*), dass ausser Platin auch gepulverter Braunstein, Nickelstaub, Nickeloxyd, Kobaltstaub, Kobaltoxyd, Uranoxyd, Zinnoxyd u. s. w. im lose zusammenhängenden, sehr porösen Zustande schwach erhitzt, die Eigenschaft haben, in erhöhter Temperatur das Verbrennen des mit Luft verdünnten Alkoholdunstes zu befördern, wobei sie fortglimmen und der Braunstein in rothes Oxyd, das Nickel in Nickeloxyd etc. verwandelt wird. Späterhin, nachdem Döbereiner seine glänzende Entdeckung gemacht, über den Einfluss zuvor geglühten Platins zur Disposition der Vereinigung der Knallluft auch in niederer Temperatur, und ein ähnliches Verhalten am Nickel, Iridium, Palladium nachgewiesen, zeigten die französischen Chemiker, dass Gold und fast alle festen Metalle, ja überhaupt fast alle festen mit scharfen Kanten und Spitzen versehenen Körper die Eigenschaft haben, die Knallluft in mehr oder weniger erhöhter Temperatur (die jedoch immer unter 350° C. blieb) zur Vereinigung zu disponiren.

Hieran schliesst sich das schon aus älterer Zeit Bekannte, dass der nicht ganz ausgelöschte Docht von grünen Wachskerzen auf eine der Achtsamkeit im gemeinen Leben empfohlene Weise anhaltend fortglimmt, was in englischen Zeitschriften**) als Analogon der Erfahrungen Wöhler's erwähnt wird, welcher fand,***) dass die Kohle von geraspeltem Kork mit Platinsalmiak oder mit Grünspan in Wasserstoffgas geglüht, ferner eine Mischung von Antimon und Kohle, die er durch Zersetzung von weinsaurem Ammoniak-Antimon erhalten, so wie zusam-

*) Jahrbuch der Chemie und Physik, herausg. von Schweigger und Meinecke. Band IV. 1822. S. 91.

**) Journal of Science Jul. — Dec. 1829. Annals of phil. Nov. 1829. S. 294.

***) Berzelius, Jahresber. übers. von Wöhler, Jahrg. 1825. p. 69—71.

Digitized by Google

men gefälltes und dann reducirtes Blei- und Kupferoxyd bei einer schwachen Erhitzung (die noch nicht den Kochpunct des Quecksilbers erreicht) disponirt wird, sich zu entzünden und fortzuglimmen.

Auf eine ähnliche Weise combinirte H. Prof. Schweigger bei seinen Vorlesungen über Chemie das Angeführte mit der schon längst in's Leben übergegangenen Bereitung dem Zündschwamm analog brauchbarer Papiere. Man erhält solche fortglimmende Papiere am leichtesten (und diess war vielleicht die gewöhnlichste Art, diese aus dem Gebrauch gekommenen Zündpapiere zu bereiten), wenn man ungeleimtes Papier mit Bleizuckerlösung tränkt. Um zu zeigen, dass hier das Blei in höherer Temperatur die Vereinigung der Kohle mit Oxygen befördere und in sofern dem Platin bei Döbereiner's berühmtem Versuche analog wirke, wurden in den chemischen Vorlesungen Papiere mit Platinlösung getränkt, die (natürlich zuvor getrocknet) ein lebhaftes Fortglimmen des Papieres unter Funkensprühen veranlassten. —

Es wurden in denselben Vorlesungen auch Versuche mit andern Auflösungen, die eben zur Hand waren, angestellt, wobei es auffiel, dass schwefelsaures Eisen so viel schwächer fortglimmte als essigsaures. Weil nun beim schwefelsauren Eisen offenbar auch die Reduction des Schwefels aus der Schwefelsäure in Betracht kommt, so gab diess Gelegenheit, auf den Gegensatz der Flammen aufmerksam zu machen, indem bekanntlich schon nach Erman's und später nach Brandes's Versuchen in elektrischer Beziehung die Phosphor- und Schwefelflamme der Flamme des Weingeistes und des Kohlenwasserstoffes, welcher offenbar bei Verbrennung des Papieres entsteht, entgegengesetzt ist.*) Hieran reihte sich wieder die Bemerkung über die Bedeutung dieses Flammengegensatzes, hinsichtlich auf Brand befördernde und Brand abhaltende Mittel, und die Aufforderung an die Zuhörer, die während der chemischen Vorlesungen begonnenen Versuche im weiteren Kreise zu verfolgen. —

Ich entschloss mich zur Uebernahme der Versuche, und da schwer die Grenze zu ziehen ist zwischen dem, was man

*) Aehnliche polare auf den Verbrennungsprocess einflussreiche Gegensätze boten sich bei andern Beobachtungen dar, welche im Journ. f. prakt. Chemie B. I. S. 314—318 von Schweigger mitgetheilt sind.

Digitized by Google

hier im alten Sinne pyrophorisch nennen mag, und dem, was im vorhin erwähnten Sinne der Entdeckung Döbereiner's aufzufassen ist, so beginne ich meine Mittheilung mit dem, was ich 1) an den regulinischen Metallen beobachtete; an dieses mögen sich sodann meine Beobachtungen reihen: 2) über die Schwefelmetalle, die schwefelsauren und phosphorsauren Salze und die Chlormetalle; 3) über die Salze mit vegetabilischen Säuren; 4) über die kohlensauren und salpetersauren Salze; 5) über die Oxyde, und endlich möge als Anhang 6) das folgen, was ich über das schon oft beobachtete Leuchten der Erden und ihrer Salze in der Glühhitze bemerkte.

Zu den Versuchen selbst wurden Streifen Fliesspapier, deren Brennen mit Flamme, Glimmen und chemische Zusammensetzung vorher untersucht worden war, mit den gesättigten kalten Lösungen durchnässt und sodann getrocknet; die in Wasser unlöslichen oder sehr schwer löslichen Körper wurden entweder trocken auf einem Papierstreifen eingerieben, oder (die regulinischen Metalle) mit sehr verdünntem Stärkmehlkleister auf Papiere gebracht. —

Die Untersuchung selbst bestand nun darin, dass ich die einzelnen, mit einem der genannten Körper imprägnirten Papierstreifen der Flamme einer Spirituslampe einen Augenblick lang aussetzte und nach der Entfernung des Papieres von der Lampenflamme beobachtete, ob es mit Flamme brenne oder nur glimme, und ob sich das Glimmen, nachdem die Flamme, wo sich eine solche zeigte, ausgeblasen worden, bis in den von der Flamme nicht ergriffenen Theil des Papieres fortsetze. Demnach unterscheide ich drei Stufen in Beziehung auf das Weiterglimmen: 1) *die gar nicht glimmen*, d. h. so, dass sich das Glimmen nicht bis in den von der Flamme unverletzten Theil fortsetzt und sich höchstens über den verkohlten Theil erstreckt, wie diess bei dem reinen Fliesspapier der Fall ist; 2) *wenig glimmen*, d. h. dass das Glimmen, in einer breiten Linie anfangend, sich über eine immer kürzer werdende Strecke verbreitet und bald von selbst aufhört; und 3) *lebhaft glimmen*, d. h. so, dass das Glimmen sich immer weiter erstreckt und nicht eher von selbst aufhört, als bis das ganze Papier zerstört ist. — Um zu untersuchen, ob ein Körper in der Spiritusflamme mit hellen Strahlen glühe, wurde der Rückstand

Digitized by Google

der Lampenflamme eine längere Zeit hindurch ausgesetzt, wobei sich ebenfalls ein verschiedenes Verhalten des Rückstandes zeigte, was ich aber, als nicht hierher gehörig, übergehe.

Ich komme nun zur Angabe der Resultate der Versuche selbst.

1. *Die Versuche mit regulinischen Metallen* erstreckten sich über Gold, Silber, Kupfer, Eisen, Nickel, Zinn, Zink, Blei, Wismuth, Antimon. Das *Gold* und das *Silber* (als Blattgold und Blattsilber mit sehr verdünnter Kleisterlösung auf Papierstreifen befestigt) zeigen das Auffallende, dass ein solches Papier, nachdem es angezündet und die Flamme dann ausgeblasen ist, sehr lebhaft weiter glimmt, wobei sich diese Metalle natürlich nicht verändern. Mit *Kupfer* und *Zinn* auf ähnliche Weise belegte Papiere hingegen hören sogleich gänzlich auf zu glimmen, wenn man die Flamme verlöscht. —

Bringt man die Metalle als feinen Staub auf ein Papier, so glimmen Kupfer, Eisen, Blei (diese drei als höchst feine Feilspäne) und Wismuth (pulverisirt) *lebhaft* weiter und verwandeln sich in ihre Oxyde; bei den beiden letztern schmelzen zugleich regulinische Körner. Papiere, auf welche Zinn oder Zink als Feilspäne, pulverisirter Nickelschwamm oder Antimonpulver gebracht wurde, glimmen nach dem Erlöschen der Flamme nur sehr wenig weiter, die beiden ersten verwandeln sich deutlich in Oxyd. —

2. *Von dem Verhalten der Schwefelmetalle, der schwefelsauren und phosphorsauren Salze und der Chlormetalle.*

Von 13 *Schwefelmetallen*, welche ich prüfte, liessen 9, nämlich die Verbindungen des Schwefels mit Silber, Quecksilber, Kupfer, Nickel, Zink, Arsenik (Realgar, Operment) und Antimon gar kein Weiterglimmen der mit den einzelnen der genannten Verbindungen eingeriebenen Papiere zu; nur drei (Schwefeleisen, -Zinn und -Mangan glimmten sehr wenig über den von der Flamme zerstörten Theil hinaus, und *allein* das *Schwefelblei* glimmte lebhaft weiter, ohne von selbst zu verlöschen.

Von 16 geprüften *schwefelsauren* Salzen verhinderten folgende 9 alles Glimmen: schwefelsaures Silber, Quecksilber, Cadmium, Mangan, Magnesia, Strontian, Kalk, Natron und Ammoniak; 4 glimmten wenig weiter, nämlich saures schwefelsaures Kali, schwefelsaures Eisen, Nickel und Zink, und

Digitized by Google

3 glimmten lebhaft weiter: *schwefelsaures Kali, Blei* und *Kupfer.*

Unter den 11 geprüften *phosphorsauren* Salzen (phosphorsaures Silber, Kupfer, Eisen, Blei, Magnesia, Strontian, Baryt, Kalk, Kali, Natron und Ammoniak) glimmten nur 2 *(phosphorsaures Blei* und *Strontian)* sehr wenig weiter, die 9 anderen verhinderten alles Glimmen der mit den einzelnen Salzen imprägnirten Papiere.

Von 18 *Chlorverbindungen* verhinderten folgende 10 das Weiterglimmen gänzlich: Chlor-Silber, -Zink, -Wismuth, -Aluminium, -Mangan, -Antimon, -Baryum, -Strontium, -Calcium, -Ammonium; 5 glimmten nur wenig weiter, nämlich: Chlor-Gold, -Quecksilber (Sublimat), -Eisen, -Kalium und -Natrium. Lebhaft, ohne freiwilliges Verlöschen, glimmten nur *Chlorplatin*, - *Blei* und - *Kupfer.*

Es scheint also, dass Phosphor, Schwefel und Chlor das Brennen verhindern, *Phosphor* am meisten (was beachtungswerth, wenn von Auffindung zweckmässiger *brandabhaltender Mittel* die Rede ist), Chlor am wenigsten. Die *Jodverbindungen* verhalten sich in dieser Beziehung den Chlorverbindungen gerade entgegengesetzt, indem von 7 untersuchten Jodverbindungen allein das Jodquecksilber (indem es sich unzersetzt schnell verflüchtigt) gar nicht, drei (Jod-Kupfer, -Eisen und -Silber) wenig, und drei (Jod-Gold, -Blei und -Kali) lebhaft weiter glimmen.

3. *Die Salze mit vegetabilischen Säuren.*

Diese Salze glimmen sämmtlich weiter. Ich untersuchte 20, von denen 6 weniger lebhaft weiter gtimmten, nämlich: oxalsaures Ammoniak, essigsaures Silber, essigsaurer Baryt, essigsaurer Kalk, weinsteinsaurer Kalk und weinsaures Eisen. Die 14 andern glimmten aber sehr lebhaft weiter, nämlich: essigsaure Thonerde, essigsaures Kupfer, essigsaures Kali, oxalsaures Kali, essigsaures Eisen, Brechweinstein, weinsteinsaures Kali, Borax, bernsteinsaures Natron, oxalsaures Natron, essigsaures Blei, oxalsaures und weinsteinsaures Blei, weinsteinsaures Zink.

4. *Die kohlensauren und die salpetersauren Salze.*

Die 9 untersuchten *kohlensauren* Salze glimmten sämmtlich weiter, und zwar drei (kohlensaurer Kalk, Baryt und Magnesia) weniger lebhaft, und 6 (kohlensaures Nickel,

Blei, Zink, Natron und Kali, sowie saures kohlensaures Kali) sehr lebhaft.

Fast eben so verhalten sich die *salpetersauren* Salze, von denen unter 12 untersuchten 2 gar nicht weiter glimmten (*salpetersaure Thonerde* und *salpetersaures Quecksilber*), 4 weniger lebhaft (salpetersaures Zink, Nickel, Baryt und Ammoniak), die andern 6 aber sehr lebhaft (salpetersaures Silber, Kupfer, Blei, Wismuth, Kali und Natron).

5. *Von dem Verhalten der Oxyde.*

Von 30 untersuchten Oxyden verhinderten 11 alles Weiterglimmen, nämlich: arsenige Säure, Antimonoxyd, Kobalthyperoxyd (sehr lebhaft glimmten aber die Arseniksäure, Antimonsäure und Kobaltoxyd), Quecksilberoxydul, Magnesia, Zinkoxyd, Kieselerdehydrat, Thonerdehydrat, so wie verdünnte Schwefel-, Phosphor- und Salpetersäure; 6 Oxyde glimmten nur wenig weiter (Eisenoxydul, Wismuthoxyd, antimonige Säure, Molybdänsäure, Borsäure, Kalkerdehydrat), die 13 andern glimmten sehr lebhaft weiter (Eisenoxyd, Kupferoxyd, Nickeloxyd, die drei Bleioxyde, Zinnoxyd, Manganoxyd, Manganoxydul, Manganhyperoxyd, Kobaltoxyd, Antimonsäure und Arseniksäure).

Bei diesen 13 Oxyden (so wie bei vielen Salzen) bemerkt man mehr oder weniger deutlich, dass sich dieselben zugleich verwandeln, theils (z. B. die Oxyde und alle Salze von Blei) in regulinisches Metall, theils in eine andere Oxydationsstufe, z. B. Kobaltoxyd in Kobalthyperoxyd.

6. *Von dem Leuchten der Erden in der Flamme.*

Nach dem Verbrennen der mit den einzelnen Stoffen imprägnirten Papiere bleibt ein Rückstand, der, wenn man ihn noch einige Zeit der Spirituslampenflamme aussetzt, sich bei einigen ganz oder zum Theil verflüchtigt, bei andern schmilzt, bei noch andern als ein dünner, verschieden gefärbter Schleier zurückbleibt, welcher in ein mehr oder weniger lebhaftes Glühen kommt. Bei den Erden und ihren Salzen (ich untersuchte 22 Salze der 5 gewöhnlichsten Erden: Baryt, Strontian, Kalk, Talk und Thonerde, so wie die drei letzten in ihrem reinen Zustande) zeigte sich alsdann ein sehr schönes Phänomen; der

Digitized by Google

dünne weisse Schleier geräth nämlich in der Spiritusflamme in ein so hell strahlendes Leuchten, dass man dabei Abends die kleinste Schrift lesen kann. Die Barytsalze allein zeigen dieses schöne Phänomen nicht alle; nur beim kohlensauren und noch lebhafter beim phosphorsauren Baryt bemerkte ich es. Ausser den Erden und ihren Salzen zeigten mir auch die Oxyde und Salze des Zinns und des Zinks, so wie die Molybdänsäure, dasselbe Phänomen, aber mit merklich schwächerem Lichte. Vielleicht zeigen es alle diejenigen Körper, welche, auf ein Papier gebracht, in der Lampenflamme einen weissen, unschmelzbaren Rückstand hinterlassen; wenigstens gilt diess für die von mir untersuchten Körper.

XXV.

Ueber das Vermögen des kohlensauren Natrons und anderer Salze, die Entzündlichkeit und den Trockenmoder zu verhüten.

Von

HORATIO PRATER.

(The Lond. and Edinb. phil. Mag. Jun. 1839. S. 432.)

Gay-Lussac zeigte vor einigen Jahren, dass, wenn Papier in eine Auflösung von phosphorsaurem Ammoniak getaucht und getrocknet wird, die Entzündlichkeit *) dieses Papieres zerstört ist.

Ich wurde durch diese Beobachtung in dem Winter von 1836 bewogen, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen. Ich tauchte Kattun, Holz und Papier ganze Tage lang in verschiedene Salzlösungen, um die verhältnissmässige Kraft solcher Auflösungen bei Zerstörung der Eigenschaft der Entzündlichkeit kennen zu lernen. Da der Gegenstand dieser Versuche ganz praktisch war, so wurden blos Versuche mit den Salzlösungen angestellt, die zu einem hinlänglich niedrigen Preise für den allgemeinen Gebrauch erhalten werden können. Demnach wurde statt des von Gay-Lussac vorgeschlagenen phosphorsauren Ammoniaks das salzsaure angewendet, und es ergab sich, dass

---

*) Darunter verstehe ich, dass das Papier nun nicht mit Flamme verbrennen kann. Wird es in ein brennendes Licht gehalten, so verkohlt es und verbrennt allmählig.

Digitized by Google

diess die Entzündlichkeit von Holz, Kattun oder Papier am meisten zerstöre. Holz muss eine Woche oder zehn Tage in einer gesättigten Auflösung desselben bleiben, Kattun und Leinwand zwanzig Minuten und Papier höchstens zwei oder drei Stunden. *) Wenn die eingetauchten Substanzen nach dem Trocknen in eine Flamme gebracht werden, so werden sie schwarz, fangen aber nicht zu brennen an, und wenn man sie aus dem Feuer nimmt, so fahren sie nicht fort zu glimmen. Eine Lösung von Chlorzinn besitzt die der Entzündung entgegenwirkende Eigenschaft in demselben Grade. Diese stehen daher oben an. **)

Es ist bemerkenswerth, dass weder Kattun, Leinwand, Papier, noch Holz nach längerer Zeit ihre die Entzündung hindernde Eigenschaft zu verlieren scheinen. Wenigstens besitze ich einige im December 1836 bereitete Proben, welche immer noch so unentzündlich sind wie anfangs. Diess scheint mit Faraday's Versuchen übereinzustimmen, welcher fand, dass das salzsaure Ammoniak bei den gewöhnlichen Temperaturen sich nicht verflüchtige. ***)

Da aber für einen ausgedehnten Gebrauch weder Chlorzinn noch Salmiak hinreichend wohlfeil sind, so müssen wir jetzt die fixen Alkalien in dieser Hinsicht untersuchen.

Das basisch-kohlensaure Kali oder Natron scheint hinrei-

---

*) Sehr dickes Papier wurde durch ein sechsstündiges Eintauchen unentzündlich gemacht. Natürlich muss die in allen diesen Fällen erforderliche Zeit mit der Dicke der Materialien sich verändern; ist man aber überzeugt, dass die Auflösung das Gewebe gänzlich durchdrungen hat, so muss es herausgenommen werden, da dasselbe, wenn es der Wirkung zu lange ausgesetzt wird, etwas leiden kann. Diese Bemerkungen in Absicht auf die Zeit des Eintauchens lassen sich gleichfalls auf das kohlensaure Natron anwenden.

**) Prater erwähnt den Borax nicht, welcher eines der wirksamsten Mittel ist, um Musselin und ähnliche Fabricate vor Entzündung und schneller Verbrennung zu bewahren. (Anmerkung des Herausgebers.)

***) *Phil. Trans.* 1830. Etwas von dem in salzsaures Ammoniak eingetauchten Papiere setzte der Verfasser einer Hitze aus, die so gross war, als die Hand sie eine Stunde lang ertragen konnte (wahrscheinlich von 120° bis 140°), ohne dass es dadurch entzündlicher wurde.

Digitized by Google

chend wirksam, obgleich nicht in gleichem Grade wie die erst erwähnten Salze. In der Wirksamkeit dieser Alkalien findet wenig oder gar kein Unterschied statt. Sie verhindern beide die Entflammung, nicht aber das Verbrennen, das heisst, wenn Papier oder Leinwand in dieselben gebracht, dann in die Flamme eines Lichtes gehalten und wieder herausgenommen wird, so brennt es nicht mit Flamme, aber der glimmende Theil oder Funken breitet sich langsam aus, bis das ganze Stück verzehrt ist. Und diess geschieht, mag nun die Substanz in einer oder in einer andern Richtung erhalten werden, obgleich natürlich der glimmende Rand sich am schnellsten ausdehnt, wenn er in einer solchen Lage erhalten wird, dass er aufwärts steigen kann. Es ist noch zu bemerken, dass es wenig oder keinen Unterschied in Absicht auf dieses Vermögen zu glimmen macht, ob Kattun, Leinwand oder Papier vierundzwanzig Stunden oder eine Woche *) in den Lösungen gelegen haben. Hieraus erhellt, dass Chlorzinn und Salmiak entschiedener das Vermögen, Entzündung zu verhindern, besitzen als das kohlensaure Kali oder Natron. Es ist aber nicht unwahrscheinlich, dass die letztern ihre Kraft länger **) behalten können.

Da in diesem Vermögen jener Alkalien wenig oder gar kein Unterschied stattfindet, und da das letztere beträchtlich wohlfeiler ist als das erstere, so gebe ich ihm entschieden den Vorzug.

Für praktische Zwecke besitzt das kohlensaure Natron, mit Ausnahme ganz besonderer Fälle, hinreichend die Eigen-

---

*) Aber das Gewebe leidet bei einem so langen Eintauchen, obgleich es die Eigenschaft, Entzündung zu verhindern, nicht in einem höheren Grade erhält, wie viele Versuche entschieden dargethan haben.

**) Ich habe vorher gesagt, dass ich Exemplare von Holz, Papier u. s. w. im December 1836 mit Salmiak zubereitet habe, welche noch immer unentzündlich sind. Dasselbe ist der Fall mit denen, welche zu derselben Zeit mit Kali oder Natron behandelt wurden. Es ist aber immer noch möglich, dass die letztern am längsten unentzündlich bleiben. Ich war begierig zu wissen, ob die der Entzündung widerstehende Kraft mit der Zeit abnehme, und da diess bis jetzt nicht der Fall ist, so werden sich diese Versuche hoffentlich das öffentliche Vertrauen erwerben.

Digitized by Google

schaft, die Entzündung zu hindern; denn es kann keine grosse oder plötzliche Zerstörung von Eigenthum, das mit der Auflösung desselben zubereitet worden ist, stattfinden. Fällt Feuer auf eines der Blätter eines Buches in einer Bibliothek, welche so vorgerichtet wurde, so kann es nicht einmal das Buch, auf welches es fiel, verzehren und kann daher auch die andern Bände nicht ergreifen. Und wenn das Kleid eines Kindes oder die Coulissen eines Theaters, die so vorbereitet sind, vom Feuer ergriffen werden, so würde es nicht sehr schwierig sein, sie zu löschen. Obgleich das salzsaure Ammoniak der Entzündung besser widersteht, so sind doch die im Vergleich mit dem kohlensauren Natron hohen Kosten ein starker Einwand gegen seine allgemeine Anwendung. Damit gesättigtes Papier kann zuweilen statt Pergament*) gebraucht werden, wollte man den Documenten oder Schriften den höchsten Grad von Sicherheit verschaffen.

Hinsichtlich des Holzes scheint das salzsaure Ammoniak keinen Vorzug vor dem kohlensauren Natron zu haben. Ist Holz noch so dünn zerschnitten, so dehnt sich der glimmende Theil, wenn dasselbe mit der Lösung dieses Alkali's behandelt worden war, nicht aus, wie es, zufolge meiner Beobachtung, der Fall mit Papier oder Leinwand unter denselben Umständen ist. Ich empfehle daher das kohlensaure Natron für alle aus Holz bestehenden Artikel.

Ich will jetzt einen wichtigen Einwand gegen das Eintauchen von Holz in Salzlösungen betrachten (denn das salzsaure Ammoniak ist eben so gut diesem Einwande unterworfen wie das kohlensaure Natron). Dieser Einwand ist, dass alle diese Salze beim Eintauchen in Wasser**) völlig entfernt werden, oder vielleicht noch schneller beim Eintauchen in eine Auflösung von Seife in Wasser. Dies war auch der Fall mit Chlorzinn und einigen andern Auflösungen, mit denen Versuche angestellt wurden.

---

*) Der Grund, warum Pergament nicht so entzündlich ist als Papier, liegt wahrscheinlich darin, weil es mehr Stickstoff enthält.

**) Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass nach Entfernung der Salzsubstanz das Holz in allen Fällen, wie gewöhnlich, mit Flamme verbrannte.

Digitized by Google

Der eben erwähnte Einwand lässt sich daher auf Holz anwenden, das nothwendiger Weise dem Regen ausgesetzt wird oder der Reinigung mit Seife und Wasser *) bedarf. Diess ist der Fall mit dem Verdecke eines Schiffes und den Fussböden von Wohnhäusern, wie sie jetzt gemacht werden.

Es ist jedoch zu erwähnen, dass selbst in diesen Fällen blos eine Oberfläche des Holzes einer solchen Wirkung ausgesetzt wird, so dass es sehr zweifelhaft scheint, ob die Verbrennlichkeit mehr als nur sehr theilweise durch die Wirkung des Regens oder der Seife und des Wassers wieder hergestellt werden kann. Auf dem Verdecke eines Schiffes kann die Composition **) der *Anti-fire Preventire Company* oder irgend eine Art grober Farbe oder Firniss gebraucht werden, um die Wirkung des Regens zu verhindern. Dieselbe Bemerkung lässt sich auf die Fussböden der Häuser anwenden, ausgenommen wo die französische Methode der trocknen Reinigung und des Polirens angenommen, oder wo Teppiche gebraucht werden können.

---

*) Diese Bemerkung lässt sich auch auf kyanisirtes Holz anwenden. Wir fanden bei vielen Versuchen, dass das Aetzsublimat von dem Holze blos dadurch entfernt wurde, dass letzteres einige Tage in Wasser oder noch besser in Salzwasser getaucht wurde. Jedoch scheinen die Architekten und diejenigen, welche dabei betheiligt sind, das Holz gegen den Trockenmoder durch Kyan's Verfahren zu schützen, diese Thatsache übersehen zu haben.

**) Ist kürzlich patentirt worden. In diesem Falle würde es nicht nöthig sein, die Composition für das Dach oder die Seiten der Kajüte anzuwenden. Es gereicht den Patentinhabern dieser Erfindung zur grossen Ehre, dass sie auf so liberale Weise vor dem Publicum ihre Versuche angestellt haben; ich glaube aber doch nicht, dass die Composition sogar an den Mauern, weit weniger an der Decke des Zimmers haftet, wenn die Verbrennung bis zu einem gewissen Grade in dem Zimmer vorwärts schreitet. Sie scheint zu springen und folglich abzufallen, unter dem Einflusse einer nicht übermässig starken Hitze. Hätte die Feuchtigkeit keinen Einfluss auf dieselbe, so würde sie wahrscheinlich auf die Verdecke der Schiffe und auf die Fussböden der Wohnhäuser und öffentlichen Gebäude anwendbar sein. Jedoch muss man noch darüber Erfahrungen machen, welche Wirkung starke Reibung auf dieselbe äussert.

Seitdem dieses geschrieben wurde, ist zu Manchester ein zweiter Versuch angestellt worden, welcher noch glücklicher ausgefallen sein soll.

Digitized by Google

Aber diess scheinen die vornehmsten und einzigen Ausnahmen von dem allgemeinen Vortheile zu sein, der sich von der Anwendung des der Entzündung widerstehenden Holzes ziehen lässt. Ein grosser Theil des beim Bauen gebrauchten Holzes wird zwischen die Fussböden gelegt oder befindet sich an den Seiten der Häuser, welche gewöhnlich angestrichen werden. Natürlich behält in beiden Fällen das mit kohlensaurem Natron behandelte Holz seine Unentzündlichkeit unverändert bei. *)

Obgleich die vorhergehenden Bemerkungen sich natürlich auf alle Gebäude, die ganz oder theilweise aus Holz bestehen, sich anwenden lassen, so finden sie doch besonders ihre Anwendung bei allen Büreaus und Gebäuden, bei denen wegen des darin getriebenen Geschäftes oder der Menge der darin aufbewahrten Documente die Feuersgefahr zunimmt. Und sie lassen sich nicht allein auf öffentliche und Privatgebäude, sondern auch auf Schiffe und besonders auf Dampfboote anwenden.

Da diese Abhandlung zu praktischen Zwecken bestimmt ist, so würde eine umständliche Untersuchung über die Wirkungsweise der Salze, welche die Eigenschaft haben, der Entzündung zu widerstehen, hier nicht am rechten Orte sein. Da aber das doppelt-kohlensaure Natron eben so gut ist als das basisch-kohlensaure, so ist es wahrscheinlich, dass diese Salze bei Verhinderung des Verbrennens durch die darin enthaltene Kohlensäure wirken. Salmiak wirkt wahrscheinlich durch das Ammoniak. Es ist vielleicht nicht so leicht, eine annehmbare Vermuthung (denn die obigen Angaben sind nichts mehr) darüber aufzustellen, wie Chlorzinn wirkt, denn weder Quecksilberchlo-

*) Hauptsächlich verbreitet sich durch Treppen das Feuer von einem Stockwerk zum andern. Es ist daher von überaus grosser Wichtigkeit für persönliche Sicherheit bei Feuer, dass diese wenigstens in allen Häusern von unverbrennlichen Materialien verfertigt werden. Daher werden sehr passend steinerne Treppen gebraucht. Da sich aber diese in kleinen Häusern nicht anwenden lassen, eben so wenig als die theureren Holzsorten, so sollte mit Natron behandeltes und angestrichenes Tannenholz dafür gebraucht und Teppiche oder Wachstaffet auf die Mitte der Treppen gelegt werden. Da natürlich auf den Anstrich niemals getreten wird, so hält er eben so lange, als wenn er bei den Wänden der Zimmer angewendet wird, und macht folglich wenig oder keine Unkosten in Vergleich mit dem bessern Aussehen einer Treppe, bei der er angewendet wird.

Digitized by Google

rid (Aetzsublimat), schwefelsaures Zink, schwefelsaures Kupfer, noch schwefelsaures Eisen haben diese Eigenschaft.

Ich werde diese Abhandlung noch mit einigen Bemerkungen schliessen, und zwar zuerst in Bezug auf Benjamin Cook's im Jahre 1822 erhaltenes Patent, Holz, Papier u. s. w. (um mich seines eigenen Ausdruckes zu bedienen) unverbrennlich zu machen.

Cook gebrauchte kohlensaures Kali und bediente sich zugleich eines Instruments, um den Saft herauszuziehen. Wahrscheinlich verhinderten die Unkosten die allgemeine Anwendung dieses Verfahrens. Vielleicht wusste er auch nicht, dass Wasser das Alkali herauszieht. Und war diess der Fall, so kann er nicht alle wesentlichen Anweisungen zur Anwendung der Erfindung gegeben haben. Ausserdem ist das Ausziehen des Saftes eine unnöthige und kostspielige Operation, da getrocknetes Holz eben so gut anwendbar ist zum Einsaugen der Auflösung. Dessenungeachtet hat Cook auf jeden Fall, so viel ich weiss, die Ehre, diesen Gegenstand zuerst zur Sprache gebracht zu haben. Jedoch habe ich meine Versuche über die Eigenschaft der kohlensauren Alkalien und des Salmiaks, die Entzündung zu verhindern, zu Florenz angestellt, viele Monate zuvor, ehe ich wusste, dass darauf bereits ein Patent genommen worden war, indem ich, wie ich bereits bemerkt habe, durch Gay-Lussac's Bemerkung dazu angetrieben wurde.

Bei diesen Untersuchungen ist mir aber nicht blos Cook, sondern auch Durioz zu Paris zuvorgekommen. Dieser Herr hat in Frankreich darauf ein Patent erhalten, Papier und verschiedenen Artikeln von Musselin, Baumwolle u. s. w.*) die Entzündlichkeit zu benehmen. Mit sehr viel Scharfsinn empfiehlt er den Damen, ihre Kleider auf diese Weise behandeln zu lassen. Ich füge noch bei, dass diese Empfehlung auch auf Kinder sehr anwendbar scheint, bei denen Fälle noch häufiger als bei Erwachsenen vorgekommen sind, dass sie verbrannten, indem ihre Kleider Feuer fingen.

---

*) Holz wird jedoch nicht erwähnt. Aus diesem und andern Umständen habe ich Grund zu glauben, dass sich das Verfahren auf Holz nicht anwenden lasse.

Digitized by Google

Durioz hat auch insbesondere seine Erfindung der Beachtung seiner Regierung empfohlen, um die Coulissen unentzündlich zu machen, und die französische Regierung soll, den Journalen zufolge, sich vor einigen Monaten geneigt gezeigt haben, zu dem Gebrauch von Durioz's zugerichteten Coulissen gesetzlich zu verpflichten. Wenn die geringe Mehrausgabe bei Anwendung eines wirksamen Präparates gegen Entzündung die Eigenthümer von Bühnen oder die Schauspieldirectoren bestimmen sollte, die Anwendung desselben zu unterlassen, so würde die Gerechtigkeit und selbst die Wohlthätigkeit eines solchen Gesetzes einleuchtend sein.

Da Durioz zur Zeit, als ich Paris verliess, seine umständlichere Beschreibung noch nicht eingesendet hatte, so kenne ich das Verfahren nicht, welches er anwendet. Da mir jedoch gesagt wurde, es wäre nothwendig das Eintauchen jedesmal zu wiederholen, wenn die mit demselben geschwängerten Artikel gewaschen werden, so erhellt, dass es Durioz nicht besser als mir gelungen ist, das die Entzündung hindernde Präparat in dem Gewebe oder in der Substanz zu fixiren. Auf jeden Fall ist diess ein bedeutender Mangel, den zu beseitigen wahrscheinlich schwierig, vielleicht unmöglich ist. Wenigstens muss ich bekennen, dass alle meine zahlreichen Versuche ohne Erfolg waren.

Es bleibt jetzt noch übrig, am Schlusse dieser Abhandlung zu bemerken, dass wahrscheinlich das kohlensaure Natron, ausser der die Entzündung verhindernden Eigenschaft, auch das Vermögen besitzt, den Trockenmoder zu verhindern. Cook äussert in Antwort auf ein Schreiben, das ich hinsichtlich seines Patentes an ihn richtete, als ich damit bekannt wurde, er habe seitdem entdeckt, dass diess wirklich der Fall sei. Es ist mir nicht bekannt, dass er Versuche darüber bekannt gemacht hat; auch weiss ich nicht, ob seine Meinung sich auf Versuche gründet.

Unterdessen will ich die wenigen Versuche, welche ich zur Unterstützung dieser Meinung anstellte, ehe ich wusste, dass Cook die Sache als entschieden betrachtete, beschreiben. Sie geben für jetzt noch keinen hinreichenden Beweis, dass Natron das Vermögen, den Trockenmoder zu verhindern, besitzt, ich hörte aber mit ihnen nach Cook's Mittheilung auf, indem

Digitized by Google

ich glaubte, dass er die Behauptung nicht ohne hinreichenden Beweis gemacht haben würde.

1) Während eine geringe Menge Schimmel an einem Stück Sahnkäse, das zur Vergleichung diente, sichtbar war, so war durchaus keiner an Stücken von demselben Käse zu sehen, die sechszehn Stunden in Auflösungen von Aetzsublimat, Chlornatrium, Chlorzinn, schwefelsaurem Kupferoxyd, essigsaurem Bleioxyd, Salmiak oder kohlensaurem Natron getaucht worden waren. Und doch wurden die Beobachtungen etwas länger als drei Wochen fortgesetzt, nämlich vom 24. December 1838 bis zum 15. Januar 1839.

2) Wenn ungefähr ein Drittel von gesättigter Auflösung von Quecksilberchlorid und kohlensaurem Natron zu zwei Dritteln Milch in verschiedenen Gläsern zugesetzt ward, so blieb in dem ersteren Falle die Milch drei Wochen flüssig,*) ohne den geringsten Geruch zu haben; in dem letztern Falle war ein sehr geringer, aber nicht unangenehmer Geruch bemerkbar. In keinem von beiden befand sich Schimmel. Jedoch war etwas von derselben Milch, die zur Vergleichung in demselben Zimmer geblieben war, schimmelig, indem sie einen starken Käsegeruch hatte und natürlich geronnen war.

3) Stücken Fleisch, ungekochte Kartoffel und ungekochter Kohlstengel wurden in Wasser gebracht und zugleich in eine gesättigte Auflösung von kohlensaurem Natron, und zwar im Anfange des Januars 1838. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dass nach einigen Wochen die animalische und vegetabilische Substanz, welche in's Wasser gelegt wurde, in Fäulniss überging. Das Stück Kohlstengel und die Kartoffel zerbröckelten sich allmählig und lösten sich, so zu sagen, wirklich in der Flüssigkeit auf, während die in Natron aufbewahrten Stücke

*) Ich habe anderswo (über das Blut) bemerkt, dass Quecksilberchlorid das Gerinnen dieser Flüssigkeit verhindert, und habe einige Analogien zwischen der Natur dieser Wirkung bei dem Blute und dem Gerinnen der Milch beim Zusetzen von Laab angegeben. Zur Unterstützung dieser Analogien dient noch, dass Quecksilberchlorid die Milch nicht zum Gerinnen bringt, und dass es sogar ihr Gerinnen verhindert, wenn es durch die saure Gährung dazu disponirt wird. Ich glaube fast, dass, wenn Quecksilberchlorid mit Milch vermischt würde, zu der Laab hinzugesetzt worden war, kein Gerinnen erfolgen würde.

Digitized by Google

selbst jetzt, im April 1839, vollkommen an Gestalt und fast so hart sind, als sie beim Hineinlegen waren, worüber man wirklich sich wundern muss.

Aus diesen Versuchen erhellt, dass kohlensaures Natron zwei Arten von Zersetzung verhindert, denen die thierischen und vegetabilischen Substanzen unterworfen sind; erstlich diese Art der Zersetzung, welche von Schimmelerzeugung begleitet ist, und zweitens die Art, welche noch weiter geht und in einer völligen Auflösung der Theilchen besteht. Ob diese beiden Arten nur Grade von einander oder wesentlich verschieden sind, das kümmert uns jetzt nicht; es reicht zu unserm Zwecke hin, dass die mit der Schimmelerzeugung verbundene Zersetzung ganz analog der ist, welche von Schwammerzeugung oder dem Faulen (dem Trockenmoder, wie er zwar gewöhnlich genannt wird, aber vielleicht unpassender Weise) des Holzes begleitet wird. Es ist daher ausserordentlich wahrscheinlich, dass kohlensaures Natron, welches das eine verhindert, auch das andere verhindert. Um aber diesen Punct mit Gewissheit zu entscheiden, würde es nöthig sein, Versuche Jahre lang in einer Schwammgrube, wie die zu Woolwich, anzustellen. Die grosse Wahrscheinlichkeit, dass Natron das Vermögen besitzt, dem Trockenmoder zu widerstehen, muss seinen Werth erhöhen, wo es blos als ein der Entzündung widerstehendes Mitetl angewendet wird.

XXVI.

Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und andern Metallen, welche die verschiedenen Arten von Gusseisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden.

Von

Dr. C. SCHAFHAEUTL aus München.

(The London and Edinb. phil. Mag. December 1839. S. 417.)

Die Meinungen der meisten Chemiker in Betreff der chemischen Constitution des Kohlenstoffes sind kürzlich folgende:

Der Diamant ist Kohlenstoff in höchster Reinheit. Dr. Thomson glaubt, dass der von zersetztem Kohlengase erhaltene Kohlenstoff dem Diamant zunächst komme.

Digitized by Google

Nach diesem kommt der Graphit, Anthracit, Coak von Steinkohlen, Holzkohle, Steinkohle und thierische Kohle.

Sir Humphry Davy glaubt, dass der Unterschied zwischen dem Diamant und der gewöhnlichen Holzkohle blos in der Aggregationsform ihrer Molecüle bestehe; zugleich hat er aber gezeigt, dass der Diamant beim Verbrennen in Sauerstoff nichts giebt als kohlensaures Gas, während Holzkohle immer Spuren von Wasser liefert, wenn sie auch vorher den höchsten Temperaturgraden ausgesetzt wurde.

Diese und andere Versuche veranlassten Berzelius in den früheren Ausgaben seines *Lehrbuches der Chemie* zu der Aeusserung, dass der Unterschied zwsichen dem Diamant, der Holzkohle und anderen kohligen Substanzen in der Verbindung des Kohlenstoffes mit andern Substanzen begründet sei. Da er aber aller Wahrscheinlichkeit nach weder die Zeit noch die Neigung hatte, die Sache weiter zu verfolgen, so gab er sie in der letzten Ausgabe seines Lehrbuches auf, indem er erwähnt, dass der Unterschied zwischen dem Diamant und der Holzkohle blos in ihrer Aggregationsform liege.

S. Brown schloss seine anziehende in der letzten Versammlung zu Birmingham vorgelesene Abhandlung über die Krystallisation der Kohlenstoffverbindungen mit folgenden Bemerkungen: Man verkohle Holz mit hinreichender Sorgfalt und man wird nicht Kohle, sondern krystallirte Kohle, oder mit andern Worten, Diamanten erhalten.

Als Scheele zuerst Graphit verbrannte, welcher bis daher immer mit Molybdän verwechselt worden war, blieb Eisenoxyd zurück und man erklärte den Graphit für ein Eisencarburet. Berthier zeigte zuerst, dass das Eisen in dem Graphite vermittelst Säuren ohne alle Wasserstoffentwickelung ausgezogen werden könne. Bouesnel und Kersten, welche Graphit in der Muffel eines Probirofens verbrannten, bemerkten, dass mehrere von den natürlichen Graphiten, wie der von Bareros in Brasilien, eine äusserst geringe Menge Asche zurückliessen. Man erklärte daher den Graphit blos für eine Modification von reinem Kohlenstoff.

Die grösste Stütze erhielt die obige Theorie durch die Thatsache, welche zuerst von Gahn beobachtet wurde, dass Stücken von Holzkohle, die, ohne zu verbrennen, durch einen Hohofen

Digitized by Google

bis in die Form gelangt waren, ihre Natur gänzlich verändert hatten und beim Herausnehmen sogleich verlöschten. Vorher äusserst porös, waren sie sehr dicht und aus einem der schlechtesten Wärmeleiter zu einem der besten geworden.

Um die vorher erwähnten Thatsachen zu untersuchen und zu erläutern, bereitete ich Kohlenstoff in dem möglich reinsten Zustande, zuerst durch Zersetzen von trockniem kohlensaurem Gas durch Kalium, zweitens durch unvollkommene oder theilweise Verbrennung von Alkohol und drittens durch Destillation von weissem krystallisirtem Zucker in einer Retorte. Die drei auf diese Weise erhaltenen Kohlen wurden in eben so viele Platinröhren eingeschlossen, deren Enden, nachdem sie vorher bis zum Weissglühen erhitzt worden waren, hermetisch zusammengeschweisst, nachher in eine thönerne Röhre gebracht wurden, die auch mit Holzkohle angefüllt war, und in einem Sefström'schen Gebläseofen erhitzt, bis die Röhren zu schmelzen anfingen. Nach dem Wiedererkalten fand ich diese verschiedenen Proben von Kohle vollkommen unverändert, sowohl in ihren physischen als in ihren chemischen Eigenschaften. Derselbe Versuch wurde wiederholt, indem dieselben Arten von Kohlen in thönerne Schmelztiegel eingeschlossen wurden, und bei einer sechszehnmaligen Wiederholung dieser Versuche veränderte die Kohle blos in zwei Fällen ihre Natur. Als ich diese zwei Exemplare sowohl in Sauerstoffgas als mit kohlensauren Alkalien verbrannte, so blieb eine grosse Menge von Kieselerde und Thonerde nebst Spuren von Eisen zurück und zeigte, dass die Kohle diese Substanzen bei der Operation aus dem Thone der Schmelztiegel ausgezogen hatte.

Ich fand, dass diese reinen Kohlen bei der Analyse sowohl vorher als nachdem sie dem höchsten Temperaturgrade ausgesetzt worden waren, unveränderlich folgende Bestandtheile enthielten:

1) Kohlenstoff, Wasserstoff und Spuren von Kalium, die sich durch Säuren nicht ausziehen liessen.

2) Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, und diese Kohlen gaben niemals ihren Wasserstoff u. s. w. ab, wenn sie nicht die Gelegenheit fanden, sich dafür mit Silicium, Aluminium oder Eisen zu verbinden.

Der Graphit ist zuweilen ein künstliches Product und scheidet sich vom Eisen im Hohofen bei dem Processe der Bereitung

Digitized by Google

des grauen graphithaltigen Gusseisens ab, das heisst, wenn man ein sehr leicht schmelzbares Gemenge von Kalkstein und Eisenerz anwendet und eine grosse Hitze in dem Ofen erhält. Dieser künstliche Graphit wird von den Arbeitsleuten *Kish* *) genannt. Gutes weisses, bei Holzkohlen erblasenes Eisen, welches einige Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt und nachher sehr langsam abgekühlt wird, verwandelt sich unveränderlich in graues Eisen. So kann auf gleiche Weise graues bei Holzkohlen erblasenes Eisen durch plötzliches Abkühlen in weisses umgewandelt werden.

Da die Erzeugung von Kish und grauem Eisen nur bei heissem Gange des Hohofens stattfindet, so schloss Karsten, dass Graphit oder Kish blos bei den höchsten Temperaturgraden erzeugt werden könnte, und er wurde durch diesen Umstand auf den Schluss geleitet, dass, wenn man Eisenerze in kleinen Schmelztiegeln mit Holzkohle behandelt, immer weisses und sehr selten graues Eisen erhalten würde.

Ich werde jedoch zeigen, dass die Erzeugung von Graphit bei 1500° F. nach Daniell's Pyrometer beginnt. Diess ist ein Hitzegrad, bei welchem selbst Messing nicht schmilzt.

Auf einigen Eisenwerken, wo graues Gusseisen sogleich in Schmiedeeisen umgewandelt wird, ohne erst den Frischprocess zu erleiden, bleibt der Herd des Puddlingsofens zur Hälfte mit einer Art flüssiger Schlacke angefüllt, welche vorzüglich aus einem Eisen- und Mangantrisilicate besteht. In dieser flüssigen Masse verwandelt sich das rohe Eisen, unter lebhaftem Aufbrausen des Ganzen, in Schmiedeeisen und die Schlacken laufen nach der Operation in kleine gusseiserne Kästen, auf deren Boden Kohlenstaub ausgebreitet ist, um zu verhindern, dass sich die Schlacke an dem Boden und den Seiten der Kästen anhängt. Sobald die Schlacke über diesen Kohlenstaub läuft, findet eine lebhafte Gasentwickelung statt, und nach erfolgter Abkühlung ist der unterste Theil der Schlacke, nicht allein derjenige, welcher die Kohle berührt hat, sondern auch da, wo sie mit dem entwickelten Gase in Berührung kam, mit einem dünnern oder dickern Häutchen von

*) Ueber diesen Gegenstand siehe eine Abhandlung von Prof. E. Davy im *Phil. Mag. Bd. XI, S. 41.* (Herausgeber.)

Graphit bedeckt, welches alle äussern sowohl als chemischen Eigenschaften des Kish oder Graphites besitzt, der sich aus dem grauen graphithaltigen Eisen während seiner Erkaltung abscheidet.

Die grösseren Stücke der Kohle, die von der flüssigen Schlacke eingehüllt werden, verwandeln sich entweder in einen sehr leichten schwarzen schwammigen Körper, welcher die Umrisse des Kohlenstückes beibehält und vollkommen von einer Zwischenschicht eines silberglänzenden runzeligen Graphithäutchens eingehüllt ist, oder die Kohle selbst wird in einen metallisch-glänzenden Körper umgewandelt, der vollkommen dem Coak gleicht, in welchem Falle kein Graphithäutchen zu finden ist. Dieser letzte Umstand scheint blos vorzukommen, wenn das Silicat sich im höchsten Temperaturgrade befindet. Zur Erzeugung dieser Art von künstlichem Graphit ist ein sehr flüssiges Silicat erforderlich, eben sowohl als äusserst bituminöse Kohle, indem die Temperatur bis zwischen 1500° und 2000° F. steigt und wahrscheinlich weit niedriger steht, wie ich sogleich zeigen werde. Ich sah vor einiger Zeit auf den Eisenwerken von Solly und Söhnen nahe bei Dudley dünne Ströme oder Schichten von Schlacke aus der Oeffnung eines Ofens *(coalling or reheating furnace)* langsam auf eine bereits kühlere kuchenartige Masse derselben Schlacke zulaufen. Eben als die laufende Schlacke mit der andern bereits steifen in Berührung kam, legte ich einigen Kohlenstaub auf ihren Weg, über den die flüssige Masse lief, indem sie sogleich den bereits kühleren Theil überdeckte. Die Hitze der flüssigen Schlacke, nach der Ausdehnung von Platin gemessen, betrug 1500° F. Die gewöhnlichen Gase entwichen als ein braungelber Rauch, und als ich nach ihrer Abkühlung die beiden nur wenig an einander hängenden Stücke Schlacke betrachtete, fand ich das untere, gerade über dem Vereinigungspuncte, wo der Rauch entwich, von einem lebhaften orangerothen Rande umgeben, wahrscheinlich Eisenoxyd, das von der Oberfläche nicht entfernt werden konnte. Indem ich dieser Spur folgte und die Stücke sorgfältig von einander absonderte, fand ich den untern Schlackenkuchen an seinen abgerundeten Ecken mit dem vorerwähnten Graphithäutchen bedeckt, welches nahe bei den orangefarbigen Rändern eine unzertrennliche und fortlaufende Masse mit der Schlacke

selbst bildete, das aber allmählig nach dem untern Theil des Kuchens zu immer lockerer wurde. Ich schnitt das Häutchen mit einem Messer von dem untern Theile des Kuchens an quer durch und es rollte sich sogleich nach dem obern Theile zu auf, wo es in die Masse der Schlacke hineinging, so dass es selbst vermittelst eines Vergrösserungsglases von der Schlake selbst nicht unterschieden werden konnte. Das Häutchen hatte nahe bei dem untern Theile ungefähr die Dicke von gewöhnlichem Briefpapier, wurde oben allmählig dünner, bis sich seine Spur auf der Oberfläche verlor. Die Oberfläche der Schlacke, wo das Graphithäutchen seinen Ursprung nahm, war gleichfalls verändert. Die Oberfläche der gewöhnlichen Puddlingsschlacke besitzt ein dunkelbläuliches oder etwas schieferartiges Aussehen, das seinen Ursprung in den dicht in einander verwebten Winkeln der Krystalle nimmt, welche die Masse der Schlacke ausmachen. Aber in diesem Falle zeigte der ganze mit dem Graphithäutchen bedeckte Raum der Schlacke ein glasartiges glänzendes Aussehen, welches dem von dunkelgrünem Bouteillenglase glich. Durch ein Mikroskop betrachtet, hatte sie ein sammetartiges Aussehen, das heisst, sie war aus kleinen Spitzen mit kreisförmigen Zwischenräumen gebildet, welche eine Unterbrechung der Lichtstrahlen verursachten, und war daher mit den gewöhnlichen Streifen gefärbt, die unter solchen Umständen entstehen.

Die Art, wie dieses Graphithäutchen sich bildete, zeigt deutlich, dass nicht allein kohlige Substanzen zur Erzeugung des Graphites erforderlich sind, sondern dass ein Eisen- und Mangansilicat durchaus nothwendig ist, weil keine andere Substanz Graphit mit kohliger Substanz bilden kann, und zweitens, weil vornehmlich das Häutchen nicht allein auf mechanische Weise eine Zwischenschicht von krystallisirtem Kohlenstoff zwischen den beiden Schlacken war, sondern es auch aus der Oberfläche der Schlacke sich erhob, einen Theil derselben eingenommen und endlich sich gänzlich in der Oberfläche verloren und eingesenkt hatte. Zugleich ist aber äusserst bituminöse Kohle erforderlich.

Die Kohle von Rive de Gier bei Lyon erzeugt leicht und in reichlicher Menge Graphithäutchen. Die Kohlen von Alais, Pont du Gard am Fusse der Cevennen, welche sehr wenig

Erdharz enthalten, erzeugten blos eine nicht ablösliche pulverige oder schuppige Schicht von Graphit.

Der auf die vorher erwähnte Weise erzeugte Graphit muss in zwei verschiedene Gattungen getheilt werden.

Graphit (a), der ungefähr die Dicke von Papier hat, besteht immer aus elastischen Blättern, von einem etwas dunkelbläulichen Aussehen, ähnlich dem von ausgeglühtem Eisenblech.

Graphit (b), ungefähr von der Dicke von Blattgold, ist glänzend, äusserst leicht und beim Anfühlen dem natürlichen Graphit ähnlich.

Alle Arten von Graphit sind, wie man annimmt, in den Säuren unveränderlich. Ich fand jedoch, dass concentrirte Fluorwasserstoffsäure ihre Natur gänzlich ändert und alle Arten von Graphit, welche mir bisher bekannt geworden sind, in eine flockige, helle, matte, kohlenartige Masse, unter Entweichung von Fluorkieselsäuregas, verwandelt.

Graphit ist kürzlich in der Muffel eines Probirofens verbrannt worden, um die fremdartigen nicht flüchtigen Körper abzuscheiden. Diese Verfahrungsart ist ohne Wirksamkeit, da der Luftstrom und das aufsteigende kohlensaure Gas den grössten Theil der zurückbleibenden fein zertheilten und daher äusserst leichten Kieselerde wegführen.

Salpetersaures Kali ist gleichfalls nicht zur Zersetzung des Graphites zu empfehlen, da das Verbrennen mit solcher Heftigkeit erfolgt, dass nicht allein ein grosser Theil der Masse der Gefahr des Verlustes ausgesetzt ist, sondern auch viel davon unzersetzt bleibt. Auch schmilzt der silberne Tiegel sehr häufig. Ich fand, dass kohlensaures Kali oder Natron den Graphit ruhig und vollkommen selbst in von schwachen Rothglühhitze zersetzt. Bei Anwendung von Weissglühhitze erfolgt eine sehr heftige Entwickelung von Kohlensäure, und das mit solcher Heftigkeit, dass Tropfen der flüssigen Masse an den Deckel des Schmelztiegels aufgeschleudert und dieser selbst sehr stark angegriffen wird. Um die flüchtigen Theile des Graphites zu bestimmen, muss er mit chromsaurem Bleioxyd und chlorsaurem Kali in einer Glasröhre über Kohlenfeuer erhitzt und das Gas nach den wohlbekannten Verfahrungsarten von Berzelius und Liebig gesammelt werden.

Ehe ich die nähern Bestandtheile von Graphit bestimmte,

Digitized by Google

digerirte ich den Körper, nach gehörigem Waschen und Reinigen, in Salpetersäure, mehrere Tage in einem Sandbade. Die Auflösung wurde alsdann von dem Graphite abgesondert, bis zur Trockne abgedampft, nachher in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst, die zurückbleibende Kieselerde auf ein Filter gesammelt und das Eisenoxyd durch Ammoniak gefällt. Der wohl gewaschene Rückstand von Graphit wurde dann, noch feucht, mit starker Aetzkalilauge oder besser noch Aetznatronlauge erhitzt, die Lauge nach dem Filtriren durch Chlorwassertoffsäure neutralisirt, bis zur Trockne abgedampft und die Kieselerde auf die bekannte Weise abgeschieden.

Graphit (a) in papierähnlichen Blättern oder Schuppen schien nach dieser Behandlung vielleicht etwas an Glanz gewonnen zu haben, aber Graphit (b) behielt sein Aussehen unverändert bei. Als der Graphit auf diese Weise von seinen mechanischen Beimengungen befreit worden war, so wurde er mit seinem fünffachen Gewichte von kohlensaurem Natron gemengt und eine halbe Stunde lang in einer glänzenden Rothglühhitze gelassen. Nach dem Abkühlen des Schmelztiegels war die alkalische Masse vollkommen geschmolzen, indem sie einen schmuzig-gelbbraunen Mittelpunct hatte, wenn Graphit (a) gebraucht worden war, aber einen vollkommen weissen, wenn Graphit (b) demselben Verfahren unterworfen worden war. Es ergab sich nach diesem Verfahren, dass die chemische Zusammensetzung von (a) in 100 Theilen folgende war:

(a.) In Säuren und Alkalien lösliche Substanzen

Eisenoxydul	18,60
Kieselerde	7,62
	26,22,

was der Formel $\dot{F}_3 \ddot{S}i$ sehr nahe kommt.

(b.) Die zurückbleibenden 73,78 vom Graphit bestanden aus

Kohlenstoff	70,3421
Silicium	3,0744
Verlust	0,3635
	73,7800,

und entspricht 4,16 Procent Silicium.

Da es unmöglich war, die Kieselerde durch Aetzlauge und kohlensaure Laugen selbst nach wochenlangem Digeriren

Digitized by Google

auszuziehn, und da das Silicium nicht als Kieselerde betrachtet werden kann, ohne einen unwahrscheinlichen Ueberschuss im Gewicht zu erhalten, so kann man mit Sicherheit schliessen, dass Silicium als solches im Graphit vorkommt und in chemischer Verbindung mit ihm ist. Man kann daher annehmen, dass der Graphit ein Siliciumsupercarburet ist, in dem ungefähr 86 Atome Kohlenstoff mit einem Atom Silicium verbunden sind.

Graphit (b) gab ein verschiedenes Resultat. Er behielt, selbst nach der längsten Behandlung mit Säuren und Alkalien, seine erste Form von elastischen dunkeln Blättern von beträchtlicher Dicke bei und bestand in 100 Theilen aus

Silicium	4,93
Eisen	9,50
Kohlenstoff	85,45
Verlust	0,12
	100,00.

Es ist kaum nöthig zu bemerken, dass das Verhältniss von Silicium zum Eisen, wenn es im Graphit (b) mit Sauerstoff verbunden ist, der Formel $\dot{F}_3 \ddot{S}i_3$ sehr nahe kommt, das ist einem Eisensesquisilicate, das mit der Zusammensetzung der Puddlingsschlacke Aehnlichkeit hat, und dass Graphit (a) als eine Verbindung von Eisencarburet mit Siliciumcarburet betrachtet werden kann.

Diese merkwürdige Erzeugung von Graphit, blos durch Vermittelung von Silicium und Mangan, aus den flüchtigen Substanzen der Kohlen, scheint uns einige Winke zur Erklärung des Ursprungs des Graphites in Hohöfen zu geben, welcher sich aller Wahrscheinlichkeit nach auf ähnliche Weise bildet, besonders da ich bemerkte, dass Graphit sich niemals in Schmelztiegeln aus reinem Eisen und reiner Kohle bildete, ausgenommen wenn das schwarze Oxyd der Oberfläche die Seiten des Schmelztiegels anzugreifen anfing.

Dass Graphit sich in Hohöfen bei den höchsten Hitzgraden zeigt, geschieht nicht darum, weil er sich blos bei diesen Hitzgraden bildete, sondern weil er nicht entstehen kann, ohne dass eine Menge Thonerde zuerst reducirt wird und sich mit dem Eisen verbindet.

Die flüchtigen Theile der Kohle, und besonders ein aus Pyrretin und Ammoniak bestehender Theer, äussern ihre re-

Digitized by Google

ducirende Kraft auf die Silicate der Schlacke, indem sie eine grosse Menge fein zertheilter Kohle absetzt, wie es zuweilen in Gasretorten der Fall ist.

Wenn wir annehmen, dass die Puddlingsschlacke aus einem Gemenge von verschiedenen Silicaten besteht, von dem das Eisensesquisilicat sich sehr oft während des Abkühlens abscheidet, so können wir leicht begreifen, dass ein Atom Kieselerde des Sesquisilicates zu Silicium reducirt wird, indem es sich mit der in reichlicher Menge vorhandenen Kohlensubstanz im Entstehungsmomente zu einem Siliciumcarburete verbindet, welches den andern drei Atomen Eisenoxydul und einem Atom Kieselerde mechanisch beigemengt bleibt. Und in der That, wenn wir erwägen, dass die vorher erwähnten Theile des Graphites (b) sich durch Säuren und Alkalien ausziehen lassen, so kommen wir der Formel $\dot{F}_3 \ddot{S}i$ (*Silicias triferrosus*) sehr nahe.

Beim Graphit (a) dagegen scheinen beide Bestandtheile der Schlacke, Eisenoxyd und Kieselerde, reducirt zu sein und sich mit Kohlenstoff zu Supercarbureten verbunden zu haben. Diese zwei verschiedenen chemischen Verbindungen lassen sich leicht durch die verschiedenen Hitzgrade erklären, bei welchen sie erzeugt werden, und durch die zu ihrer Bildung gestattete Länge der Zeit.

Diese zwei sonderbaren und von einander verschiedenen Arten von Graphit scheinen die Vorbilder von zwei verschiedenen Arten von Gusseisen zu sein, wie sich aus folgenden Tabellen ergiebt.

Graphit (a)		Graues Gusseisen.	
Eisen, Silicium	Sauerstoff, Eisensilicat	Eisen, Silicium, Thonerde	Eisensilicium und Eisenaluminium
Silicium, Kohlenstoff	Siliciumcarburet	Kohlenstoff, Silicium	Siliciumcarburet.

Graphit (a)		Weisses Gusseisen.	
Eisen, Kohlenstoff	Eisencarburet	Eisen, Kohlenstoff, Stickstoff	Eisencarburet (Eisencyanuret?)
Kohlenstoff, Silicium	Siliciumcarburet	Silicium, Kohlenstoff	Siliciumcarburet.

Digitized by Google

Die Molecüle aller Eisensorten, deren Elementartheile vermittelst eines Vergrösserungsglases bemerkt werden können, gehören zum cubischen Systeme und sind im Allgemeinen von gleicher Grösse, indem das grösste Körnchen niemals 0,0000633 eines Zolles übersteigt. Ihre Form scheint immer dieselbe zu sein, und ihre verschiedenen Aggregationsarten in den verschiedenen Eisensorten sind Alles, was mechanisch den Unterschied zwischen Gusseisen und Schmiedeeisen ausmachen kann, soweit das bewaffnete Auge dringen kann.

Eisen, bei dem diese Molecüle in der vollkommensten krystallinischen Form, bei der alle Oberflächen in einer Krystallisationsebene sich befinden, auf einander gehäuft sind, heisst vollkommen dunkelgraues Eisen.

Eine gewisse Neigung der Molecüle, vermöge ihrer Anordnung in knotigen Anhäufungen zu krystallisiren, zeigt sich in geflecktem (*tildel*), aber weichem bestem Gussstahl und im weissen Gusseisen. Aber in ihrer vollkommensten gleichen Vertheilung durch die ganze Eisenmasse, ohne irgend eine gewisse relative Lage ihrer Oberflächen, zeigen sie sich in geflecktem, aber gehärtetem Gussstahl von der grössten Umwandlung, und für ihre lockern und unregelmässigeren und in grossen Massen faserigen Anordnungen dienen die verschiedenen Arten von Schmiedeeisen als die schönsten Exemplare.

Vor einiger Zeit glaubte man, dass der Graphit der Masse des Stahles mechanisch beigemengt sei, und in Folge dieser Theorie behaupteten Viele, die über diesen Gegenstand schrieben, dass Graphitschuppen in den Brüchen des Stahles und innig damit vermengt selbst mit blossen Augen gesehen werden könnten. Jetzt ist es ganz bekannt, dass keine solchen Schuppen in irgend einem Stahle entdeckt werden können, aber bei grauem Gusseisen wird sein eigenthümliches Aussehen immer noch von Graphitschuppen abgeleitet, ungeachtet der Unmöglichkeit, ihn durch das stärkste Vergrösserungsglas zu entdecken.

Die glänzenden schuppenartigen Theilchen, welche in dem Bruche von grauem Gusseisen sich zeigen, sind in der That die Seiten oder Flächen einer krystallinischen Gestalt, und diese vollkommnen flachen Seiten werden regelmässig durch ihre höhern krystallinischen Ordnungen in Trapeze oder Fünfecke getheilt, indem der Durchmesser der regelmässigsten ungefähr

Digitized by Google

0,000355 eines Zolles beträgt und die längsten ungefähr dreimal so lang als breit sind. Diese Fünfecke bestehen ebenfalls aus den eben erwähnten Molecülen von blos 0,0000633 eines Zolles im Durchmesser. Es können aber keine Schuppen, welche die regelmässige Anordnung dieser Molecüle unterbrechen, bemerkt werden.

Ein Stück von einem solchen sehr grauen Gusseisen gleicht unter dem Mikroskope sehr einem Stücke Anthracit von Südwallis, sowohl hinsichtlich seines Bruches als seiner Farbe, und die Formen von unvollkommenen Prismen lassen sich niemals in der ganzen Bildung verkennen.

In dem Querbruche von gehärtetem Gussstahl (eines bei meiner Anwesenheit in der Factorei von Rogers zu Scheffield geschmiedeten Rasirmessers) erschien er milchweiss, etwa wie mattes Silber. Durch Hülfe eines Mikroskopes erschienen die Molecüle gleich vertheilt und ihre Facetten niemals in einer Ebene, so dass der ganze Bruch in dem Felde eines Mikroskopes aus unzähligen glänzenden Puncten zu bestehen scheint, indem die Ebene zuweilen durch lange Furchen unterbrochen wird, in denen die Winkel von tiefer gelegenen Puncten entdeckt werden können, wobei das Ganze ein dem Vollmond einigermaassen ähnliches Aussehn hat, wenn er durch ein gewöhnliches Teleskop betrachtet wird.

Die andern Theile dieses durchbrochenen Rasirmessers erhitzte ich sorgfältig bei einer hellen Rothglühhitze und liess sie langsam abkühlen. Wenn sie alsdann wieder zerbrochen wurden, so war der milchweisse erdige Bruch jetzt in einen deutlich körnigen von bläulicher metallischer Farbe umgewandelt. Unter dem Mikroskope hatte diese Oberfläche die Gleichheit der Anordnung ihrer Molecüle verloren. Es hatten sich jetzt mehrere Molecüle auf einander gehäuft, indem sie ihre glänzenden Flächen alle in einer Ebene hatten und sich hinsichtlich der Gestalt den Facetten von grauem Eisen näherten. Die ganze Oberfläche des Bruches war mit solchen Nestern oder Bündeln von Krystallen bedeckt, und die Furchen zwischen ihnen schienen erweitert.

Diese auffallenden Unterschiede zwischen gehärtetem und weichem Gussstahl scheinen mir zugleich die grosse Härte des Gussstahls, der rothglühend in's Wasser getaucht wurde, und

Digitized by Google

seine Eigenschaft, sich nicht von der Feile angreifen zu lassen, zu erklären.

Bekanntlich ist die Kraft gegenseitiger Anziehung zwischen Molecülen fast unwiderstehlich, und es folgt daraus, dass, wenn einmal das Gleichgewicht einer flüssigen Masse zerstört ist, verschiedene Mittelpuncte der Anziehung sich bilden, nach denen sich die nächsten Molecüle zu bewegen, indem sie sich um dieselben gruppiren und ihrer ursprünglichen Gestalt gemäss eine geometrische Figur bilden. In dieser Krystallgestalt sind die Molecüle in einem Zustande von Gleichgewicht, und ihr Gleichgewicht ist in beiden Hinsichten beständig. Da aber die Cohäsionskraft von verschiedenen Mittelpuncten aus und in gewissen Richtungen wirkt, so ist es blos der grösste unter den Centralpuncten der Krystalle, welcher sich der Krystallisationsachse nähert, und die gegenseitige Anziehung oder Cohäsion dieser so gebildeten krystallinischen Körper ist bei weitem schwächer als die innere Centralcohäsionskraft der Molecüle, welche diese krystallinischen Aggregate ausmachen. So ist auf eine etwas ähnliche Weise der härteste von allen Körpern, der Diamant, sehr leicht den Flächen seiner ursprünglichen Krystallform parallel zu spalten.

Lässt man Wärme auf einen solchen krystallisirten Körper wirken, so nimmt die relative Entfernung zwischen den Molecülen zu. Die Stabilität des Gleichgewichts rücksichtlich der Lage nimmt ab. Daher fängt die Form der Molecüle an ihren Einfluss zu verlieren, in demselben Verhältniss, in welchem das Gleichgewicht hinsichtlich der Entfernung vorherrscht, indem es auf diese Weise die Molecüle theilt und auf dieselben durch die ganze Masse hindurch mit vollkommener Gleichheit wirkt.

Angenommen, die Wärme würde plötzlich entzogen, ehe die relative Anziehungskraft der Molecüle Zeit hat, sich vollkommen der Lage nach in's Gleichgewicht zu setzen; so werden alle unwiderstehliche Anziehungskräfte wieder belebt und wiederhergestellt. Die Molecüle ziehen daher einander mit gleicher Stärke durch die ganze Masse hindurch an, und es erhellt folglich kein Grund, warum irgend ein aus demselben Material gebildeten Körper, der unter denselben eben so mächtigen Einflüssen gleicher Molecülarattraction steht, die Molecü-

Digitized by Google

larcohäsion eines andern Körpers sollte zerstören können, ehe seine eigne Molecülarattraction von gleicher Stärke überwunden ist.

Die Farbe der verschiedenen Eisensorten scheint meistentheils von der dichtern, lockreren und mehr oder weniger regelmässigen Anordnung ihrer Molecüle abzuhängen, da die Molecüle von allen verschiedenen Eisensorten, unter dem Mikroskope betrachtet, ein eben so glänzendes Aussehen zeigen.

Dessenungeachtet muss man behutsam sein, wenn man von dem Aussehen unter einem starken Vergrösserungsglase schliesst. Mikroskope scheinen die Kraft zu besitzen, den Raum eben so gut wie Herschel's Teleskope, zu durchdringen. Wenigstens hatte dasselbe Stück vom Rasirmesser, dessen frischen Bruch ich einer Dunkelrothglühhitze ausgesetzt hatte, die glänzende Farbe seines Bruches beträchtlich verloren. Dessenungeachtet schienen die Molecüle, durch das Mikroskop betrachtet, ihren gewöhnlichen Glanz beizubehalten und konnten nicht von denen eines frisch gebrochenen Stückes unterschieden werden, wenn sie daneben gelegt wurden. Ferner, als dasselbe Stück einem höhern Temperaturgrade ausgesetzt wurde, bis der Bruch mit einer für die blossen Augen undurchdringlichen Haut von Oxydul bedeckt war, so war doch, als es durch das Mikroskop betrachtet wurde, das ganze körnige Gewebe deutlich sichtbar, und blos ein geringer Nebelschleier schien seinen ursprünglichen Glanz ein wenig zu bedecken.

Die mehr oder weniger compacte Anordnung der Molecüle wird durch das specifische Gewicht des Eisens ausgedrückt. Bestimmt man aber das specifische Gewicht von Eisensorten, so muss man sich immer erinnern, dass Gusseisen in grossen Klumpen von der Oberfläche bis zum Mittelpuncte nicht allein einen verschiedenen Grad von Dichtigkeit hat, sondern sehr oft auch eine verschiedene chemische Zusammensetzung. Ich bestimme daher das specifische Gewicht nach einem grossen Massstabe, indem ich ein Stück von einer ganzen Abtheilung von Gusseisen wiege, oder aus dem flüssigen Eisen einen kleinen aber tiefen Löffel voll Metall herausnehme, dessen specifisches Gewicht nach langsamer Erkaltung bestimmt wird.

Das specifische Gewicht von 35 verschiedenen Eisensor-

Digitized by Google

ten, welche ich mit aller möglichen Sorgfalt analysirte, reducirt auf 61° F. und 30 Zoll Barometerstand, ist folgendes:

Specifisches Gewicht für 61° F. und 30 Zoll Barometerstand.

Puddlingsschlacke, welche sich während des Arbeitens an die Geräthschaften zum Umrühren anhängt	3,773
Boilings, eine Schlacke, welche gegen das Ende des Puddlingsprocesses sich bildet	4,519
Schlacke, welche den Boden der Puddlingsöfen bildet	4,6109

Eisen.

1. Graues Gusseisen von Vienne	6,898
2. Englisches Stangeneisen, in einer Schmiede erhitzt	6,949
3. Grauliches Eisen von Yorkshire	6,954
4. Eisenkönige (?), welche auf dem Boden des Schmelztiegels blieben, in welchem Eisen mit Lampenschwarz geschmolzen worden war (krystallisirt)	6,998
5. Graues Eisen *(dead gray)* von Terre noire bei Lyon	7,014
6. Grauliches Eisen von Tollend in Staffordshire	7,144
7. Mottled-Eisen aus Staffordshire	7,329
8. Weisses Gusseisen von Alais	7,339
9. Weissliches graues Gusseisen von Alais	7,404
10. Weisses Gusseisen aus den Marley Eisenwerken in Südwallis	7,407
11. Weisses Gusseisen aus Alais (feinkörnig)	7,442
12. Mottled-Eisen aus Staffordshire	7,451
13. Weisses krystallinisches Eisen	7,472
14. Stangeneisen, in einem Glühofen erhitzt	7,487
15. Wootz aus Bombay	7,508
16. No. 12. als Blech	7,513
17. Cementstahl, aus englischem Eisen bereitet (höchste Concentrirung)	7,519
18. Cementstahl aus schwedischem Eisen *(double bullet)*, von mittlerer Härte	7,563
19. Gusseisen, silberweiss, äusserst grosskörnig, von Alais	7,582
20. Cementstahl aus schwedischem Eisen *(Koop L.)*, höchste Umwandlung	7,621

Digitized by Google

21.	Weisses Kohleneisen von Fourchambault in Frankreich	7,709
22.	Stangeneisen von Staffordshire *(colt-short)*	7,753
23.	Cementstahl aus Staffordshire, nach meiner Frischmethode bereitet (höchste Umwandlung)	7,755
24.	Schwedisches Eisen, genannt *Koop L.*, in weichen grauen Blättern	7,761
25.	Eisen, von mir mit 3 Procent Zuckerkohle geschmolzen (es wurde durchaus nicht hart)	7,764
26.	Schwedisches Eisen, genannt *double bulfet*, Bruch feinkörnig	7,810
27.	Stangeneisen, nach meiner Frischmethode für Stahl bereitet (feinkörnig)	7,841
28.	Dasselbe, die Granulirungen durch Fasern unterbrochen	7,845
29.	Dasselbe, die Fasern mehr entwickelt	7,840
30.	No. 23. in Gussstahlstangen	7,892
31.	Das vorige in kleinen Stangen zu Rasirmessern	7,900.

Das niedrigste specifische Gewicht hat, wie man sieht graues glänzendes Gusseisen von Vienne, im Departement Isère in Frankreich, gleich 6,898. Das grösste specifische Gewicht besitzt der Rasirmesserstahl, welcher nach meiner Methode aus englischem Eisen auf Solly's Eisenwerken zu Dudley bereitet wurde, gleich 7,900.

(Fortsetzung folgt.)

XXVII.

Ueber die Eigenschaft eines Doppelchlorürs von Zink und Ammoniak, die Oberflächen von Metallen zu reinigen.

Von

GOLFIER-BESSEYRE.

(Annales de Chim. et de Phys. Juli 1839. S. 344.)

Es giebt ein Doppelchlorür, welches aus gleichen Aequivalenten Chlorzink und Salmiak besteht und sehr leicht krystallisirt, bald in Tafeln, bald in Prismen, je nach dem Zustande der Verdünnung oder sauren Beschaffenheit des Auflösungsmittels.

Es ist sehr löslich. Wasser nimmt mehr als anderthalbmal

so viel dem Gewichte nach bei gewöhnlicher Temperatur davon auf, und vierthalbmal so viel, wenn es siedet.

Die Auflösung erfolgt schnell, wobei eine starke Temperaturerniedrigung sich zeigt.

Wärme zersetzt es in chlorwasserstoffsaures Ammoniak, welches sich sublimirt, und in Chlorzink, welches schmilzt.

Das Merkwürdigste dieser Verbindung ist ihre Eigenschaft, das Verzinnen so sehr zu erleichtern, dass man Kupfer oder Eisen mit Zinn, Blei oder Zink sehr gut überziehen kann, eben so Zink mit Zinn oder Blei, und selbst Zinn und Blei gegenseitig.

Es entblösst die metallischen Oberflächen, auf die man es anwendet, so gut, dass gleich nach der Berührung schmelzbarere Legirungen entstehen, welche das Verzinnen bewirken. Wenigstens erkläre ich mir auf diese Weise die sonderbare Erfahrung, dass man eine Zinnplatte mit einer Bleiplatte und umgekehrt sogar eine Bleiplatte mit einer Zinnplatte überziehen kann.

Daraus lassen sich sehr grosse Vortheile ziehen. Der wohlfeile Preis, für den man sich dieses Product herstellen kann, gestattet die allgemeine Anwendung desselben. Folgende Anwendungen habe ich schon davon gemacht. Ich liess einen Kessel von Eisenblech blos mit Blei verzinnen. Er dient seit ungefähr zwei Monaten dazu, Flüssigkeiten krystallisiren zu lassen, welche einen grossen Ueberschuss von Schwefelsäure enthalten, und man kann darin noch keine Spur von Veränderung entdecken. Alle Instrumente, mit denen dieser Kessel geleert wird, sie mögen von Kupfer oder von Eisen sein, werden mit Blei überzogen.

Der Ersparung wegen liess ich mehrere grosse Apparate von Zink verfertigen, so wie Deckel von Kufen und Kessel. Bald aber schadete das Zusammenwirken von Luft und Wasserdampf, von Wärme und Erkaltung meinen Geräthschaften und es löste sich zuweilen Zinkoxyd in sehr dicken Platten davon ab. Hätte ich sie wollen von Weissblech machen lassen, so würden sie mir zu viel gekostet haben, und überdiess findet man dasselbe im Handel nur in zu geringen Dimensionen. Ich liess daher die den schädlichen Wirkungen ausgesetzten Oberflächen verzinnen und bin jetzt sehr damit zufrieden.

Digitized by Google

Ich glaube daher, dass dieses Doppelchlorür als reducirender Körper wirkt, denn ich hatte einen grossen blechernen Trockenofen dergestalt durch Oxydation beschädigt, dass er an mehreren Orten durchlöchert war. Ich machte den Versuch, ihn mit Blei zu überziehen, und er ist wieder wie neu geworden.

Vorzüglich muss man die Auflösung dieses Körpers anwenden; denn es ist ein wesentliches Erforderniss, dass die zu verzinnenden Oberflächen dergestalt damit benetzt werden, dass die durch Oxydation entstandenen kleinen Höhlungen seiner Wirkung nicht entzogen werden.

Ich bemerke diess, weil mehrere Personen dabei geblieben sind, es als Pulver anzuwenden. Aber in diesem Falle geschieht das, was bei der Anwendung des Borax zum Löthen zu geschehen pflegt.

Wenn man ein Metallstück mit einer Boraxauflösung behandelt, welche noch Borax in Suspension hält, so beginnt ihre schützende Wirkung bei 100°; denn das sich entwickelnde Wasser lässt auf der ganzen Oberfläche des zu löthenden Metallstückes Borax zurück, welcher es ganz bedeckt. Wendet man ihn aber als Pulver an, so wird der Erfolg mehr gefährdet, denn dieses Pulver bäckt zuvor zusammen, nachher schmilzt es in Tröpfchen, welche Zwischenräume hinterlassen, die der oxydirenden Wirkung der heissen Luft ausgesetzt sind, und nur bei sehr lebhafter Rothglühhitze verbreitet es sich auf der Oberfläche und erleichtert daselbst die Verbindung des Lothes mit dem Metall.

XXVIII.

Ueber eine leichte Methode zur Darstellung der Chromsäure und ihr Verhalten zur Schwefelsäure.

Von

J. FRITZSCHE.

(Bull. scient. de Petersb. T. VI, p. 181.)

Wenn man zu concentrirter Schwefelsäure vorsichtig eine warme concentrirte Lösung von saurem chromsaurem Kali nach

und nach hinzusetzt, so erhält man bald einen copiösen Niederschlag von schön carmoisinrother Farbe, dessen Menge bei weiterem Zusatze der Lösung sich noch bedeutend vermehrt; man darf jedoch einen gewissen Punct dabei nicht überschreiten, weil sonst beim Erkalten der Flüssigkeit saures schwefelsaures Kali herauskrystallisirt und den Niederschlag verunreinigt. Dieser besteht aus kleinen Krystallen, welche man dadurch trocken erhält, dass man zuerst die Flüssigkeit, aus der sie sich nur schwer absetzen, so viel als möglich abgiesst und sich dann eines Trichters als Filter bedient, in dessen Röhre man einen nicht ganz anschliessenden Glasstöpsel legt, über welchen man etwas Sand oder grobes Glaspulver schüttet; nachdem so die Flüssigkeit möglichst abgelaufen ist, bringt man die feuchte Masse auf einen Ziegelstein, legt diesen unter die Evaporationsglocke und erhält so nach einiger Zeit ein ziemlich trockenes Krystallmehl von carmoisinrother Farbe. Dieses ist Chromsäure, welche nur durch anhängende Mutterlauge noch von Schwefelsäure verunreinigt ist, wovon man sie jedoch durch Umkrystallisiren vollkommen trennen kann; als ich ungefähr eine Unze davon in kochendem Wasser gelöst und die nach dem Abkühlen erhaltenen Krystalle durch Liegen auf einem Ziegelsteine unter der Evaporationsglocke von der Mutterlauge befreit hatte, gab schon diese erste Krystallisation nach der Reduction durch Chlorwasserstoffsäure und Alkohol kaum eine Spur eines Niederschlages mit Barytsalzen. Die grösseren Krystalle, welche man durch Umkrystallisiren erhält, haben nicht die schön rothe Farbe des Niederschlages, sondern sind braunroth; sie geben jedoch, wenn man sie in einem heissen trocknen Mörser reibt, ein Pulver von derselben Farbe, wie die feinen Krystalle des Niederschlages, und die Farbenveränderung hat daher denselben Grund wie die beim Zinnober, welcher sie auch ähnlich ist.

Ich hatte Anfangs vermuthet, der rothe Niederschlag sei die von Gay-Lussac beschriebene Verbindung der Chromsäure mit Schwefelsäure, weil bei seiner Entstehung die Bedingungen, unter welchen diese Verbindung sich bilden soll, gegeben waren; man soll dieselbe nämlich unmittelbar als rothen Niederschlag erhalten, wenn man aufgelöste Chromsäure mit Schwefelsäure in hinreichend concentrirtem Zustande zusammenmischt. Ich untersuchte deshalb den nach meiner Methode

Digitized by Google

erhaltenen rothen Niederschlag auf seinen Schwefelsäuregehalt, erhielt aber von 1,960 Grm. desselben nur 0,492 Grm. schwefelsauren Baryt, welchem 0,169 Grm. oder 8,62 p. C. wasserfreie Schwefelsäure (= 10,66 p. C. Schwefelsäurehydrat) entsprechen, und ich hatte daher keinesweges mit einer Verbindung von gleichen Atomen der beiden Säuren zu thun, sondern die Schwefelsäure war nur dem feinen Krystallmehle mechanisch anhängend.

Ich zersetzte nun, um die Doppelsäure darzustellen, nach Gay-Lussac's Vorschrift chromsaures Bleioxyd kochend durch Schwefelsäure und dampfte die erhaltene Flüssigkeit ab; es bildeten sich viele Krystalle, die Flüssigkeit wurde jedoch nach der Ausscheidung des grössten Theiles derselben immer heller von Farbe und war endlich nur noch schwach gelblich gefärbt, bestand aber nun fast aus reiner Schwefelsäure, während auch die zuletzt gebildeten Krystalle nur eine geringe Menge derselben enthielten. Eine der ersten Krystallisationen, welche ich zuerst auf einem Ziegelstein getrocknet und dann noch zwischen trockenem Fliesspapier gerieben hatte, gab von 3,460 Grm. nur 0,062 Grm. schwefelsauren Baryt, und auch auf diesem Wege hatte ich also keine Verbindung der beiden Säuren erhalten.

Als ich ferner eine Portion der rothen pulverförmigen Chromsäure in Wasser auflöste, mit Schwefelsäure vermischte und nun abdampfte, erhielt ich ebenfalls eine fast von Schwefelsäure freie Chromsäure und concentrirte Schwefelsäure als Mutterlauge, so dass mir also auf keine der von Gay-Lussac angegebenen Methoden die Darstellung einer chemischen Verbindung von Schwefelsäure und Chromsäure gelang. Ich muss daher die Existenz derselben gänzlich in Zweifel ziehen und glaube auch, dass man hier keinesweges berechtigt sein kann, auf Grund des Isomorphismus der beiden Säuren eine Verbindung derselben in wandelbaren Verhältnissen anzunehmen; die Chromsäure ist wasserfrei und also nicht isomorph mit wasserhaltiger Schwefelsäure, schwerlich aber möchte die Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser geringer sein als zur Chromsäure.

Die Abhandlung, in welcher Gay-Lussac die Entdeckung der Doppelverbindung bekannt macht (*Ann. de Chim. et de Phys. T XVI, p. 102*), ist leider sehr kurz und es fehlen

Digitized by Google

ihr alle Details; möchte ihn die meinige doch vermögen, die Richtigkeit seiner Angaben selbst einer Prüfung zu unterwerfen.

Nachschrift.

Herr Doctor R. Hagen hat bei der letzten Naturforscher-Versammlung zu Pyrmont die Resultate seiner Untersuchung über denselben Gegenstand vorgelegt, welche im Wesentlichen mit denen von Hrn. Fritzsche übereinstimmen. Auch er fand nur wenige Procente Schwefelsäure in der Verbindung, welche durch Umkrystallisiren und sorgfältiges Befreien von der Mutterlauge immer mehr verringert werden konnten. Die Substanzen, welche ihm von anderen Personen als Verbindungen der Schwefelsäure und der Chromsäure vorgezeigt wurden, erkannte er für Chromalaun (Ammoniakalaun). Als vortheilhaftes Verfahren, die Chromsäure darzustellen, glaubt er diese hier nicht empfehlen zu können. R. F. Md.

XXIX.

Ueber die Bildung salpetrigsaurer Salze auf directem Wege.

Von

J. FRITZSCHE.

(Bullet. scient. de Pet. VI. 183.)

Bei der Analyse stickstoffhaltiger organischer Körper in dem Apparate unseres Collegen Hess hatte ich beobachtet, dass, sobald sich bei schlecht geleiteter Verbrennung rothe Dämpfe im Apparate erzeugt hatten, die Kalilauge beim Durchstreichen derselben augenblicklich eine gelbliche Färbung annahm; diess liess mich eine Bildung von salpetrigsaurem Kali vermuthen und veranlasste mich zur Prüfung der bisher gültigen Annahme, dass die salpetrige Säure sich nicht direct mit Basen verbinden könne.

Ich liess die aus rauchender Salpetersäure durch gelinde Erwärmung sich entwickelnden rothen Dämpfe durch Kalilauge streichen, bis die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirte, fällte sie nun mit salpetersaurem Silberoxyd und erhielt so eine sehr bedeutende Menge salpetrigsaures Silberoxyd.

Aetznatronlösung gab ein ganz gleiches Resultat.

Ich wiederholte denselben Versuch mit Aetzbarytlösung,

Digitized by Google

dampfte die erhaltene Flüssigkeit bei gelinder Wärme zur Trockne ab und laugte die Salzmasse mit wenig Wasser aus; es blieb salpetersaurer Baryt ungelöst zurück und aus der Auflösung erhielt ich nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine nicht unbedeutende Menge Krystalle von salpetrigsaurem Baryt. Anstatt der salpetrigen Salpetersäure, welche also bei ihrer Berührung mit Basen neben salpetersaurem auch viel salpetrigsaures Salz geliefert hatte, bediente ich mich jetzt noch des salpetrigsauren Gases, welches durch Stärkmehl aus Salpetersäure entwickelt wird, und leitete dasselbe durch sehr fein vertheiltes, mit Wasser zu einem dünnen Breie angerührtes Bleioxyd; dieses verwandelte sich bald in eine weisse Masse, welche sich bei längerem Durchströmen des Gases gänzlich in der Flüssigkeit auflöste, und die erhaltene dunkelgelbe Auflösung gab nach dem Verdampfen bei gelinder Wärme eine reichliche Ausbeute von salpetrigsaurem Bleioxyd in gelben, seidenglänzenden Schuppen. Es hatte sich nur eine verhältnissmässig geringe Menge salpetersaures Bleioxyd gebildet, und es leidet demnach keinen Zweifel, dass die salpetrige Säure direct mit Basen verbunden werden kann.

XXX.

Ueber die Schmelzung von Platin, einen neuen Aether und eine Reihe von gasförmigen Verbindungen, die sich aus den Elementen des Wassers bilden.

Von

Prof. HARE zu Philadelphia.

(*The Lond. and Edinb. philos. Mag., December 1839. S. 487.*)

Es ist mir durch Verbesserung meines Apparates zur Schmelzung des Platins gelungen, fünfundzwanzig Unzen *) dieses Metalls in einen so flüssigen Zustand zu bringen, dass, da die sie enthaltende Höhlung nicht geräumig genug war, ungefähr zwei Unzen überflossen und eine Masse von dreiundzwan-

---

*) Troygewicht. Die wirkliche geschmolzene Menge betrug 12250 Gran. Das zurückbleibende Stück wog 10037 Gr.

Digitized by Google

zig Unzen zurückliessen. Ich sehe daher keine Schwierigkeit, das Vermögen meines Apparates zum Schmelzen viel grösserer Massen auszudehnen.

Wird Salpetersäure oder Schwefelsäure mit einem salpetersauren Salze zur Bildung von Aether angewendet, so muss ein Ueberschuss von zwei Atomen Sauerstoff auf jedes Atom untersalpetriger Säure sein, welches in die Verbindung eingeht. Dieser Ueberschuss bedingt nicht nur den Verbrauch einer grossen Menge Alkohol, sondern erzeugt auch mehrere Säuren und einige flüchtige und saure Flüssigkeiten.

Es fiel mir ein, dass statt der Bildung von reinem untersalpetrigem Aether ein untersalpetrigsaures Salz gebraucht werden könne. Das Resultat entsprach meinen Erwartungen.

Wenn man untersalpetrigsaures *(hyponitrite)* Kali oder Natron mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure zusammenbringt, erhält man eine Aetherart, welche von dem gewöhnlichen Salpeteräther sich dadurch unterscheidet, dass sie süsser von Geschmack, angenehmer für den Geruch und flüchtiger ist. Sie siedet unter 65 F. und erzeugt bei ihrer freiwilligen Verdampfung eine Tempratur von 0 bis 15° F. Bei Berührung mit dem Finger oder der Zunge zischt sie, wie Wasser mit rothglühendem Eisen. Wenn man sie nach dem Sieden einige Zeit stehen lässt, bei einer Temperatur unter ihrem Siedepuncte, so kann das Sieden dem Anscheine nach bei einer niedrigern Temperatur, als wo es aufgehört hatte, stattfinden. Vielleicht entsteht dieses scheinbare Sieden von der theilweisen Zersetzung der Flüssigkeit in eine gasförmige ätherische Flüssigkeit, welche sowohl während der Destillation des flüssigen Aethers, als auch nachdem sie aufgehört hat, bei einer Temperatur unter dem Gefrierpuncte entweicht. Dieses gasförmige Product lässt sich zum Theil durch Druck in eine gelbe Flüssigkeit verdichten, deren Dampf in dem Munde oder der Nase eine Empfindung erzeugt, gleich der des flüssigen Aethers. Ich vermuthe, dass er aus Stickstoffoxyd besteht, das mit einer Portion Aether so verbunden ist, dass letzterer die gewöhnliche Reaction dieses Gases gegen den Sauerstoff der atmosphärischen Luft verhindert. Daher erzeugt er keine rothen Dämpfe beim Zusammentreffen mit Luft.

Bei dem gewöhnlichen Verfahren zur Entwickelung von

Digitized by Google

Salpetergeist bildet sich gegen das Ende der Operation eine flüchtige scharfe Flüssigkeit, welche Augen und Nase wie Senf oder Meerrettig afficirt.

Wird der neue Aether, sobald er sich condensirt, über ungelöschtem Kalk destillirt, so nimmt der Kalk ein ätherisches Oel auf, das man durch Schwefeläther ausziehen kann. Dieses Oel kann nachher durch freiwillige Verdampfung seines Auflösungsmittels isolirt werden. Aus der Verwandtschaft seines Geruches mit dem des gewöhnlichen Salpeter-Aethers schliesse ich, dass es eine der Unreinigkeiten ist, welche in dieser Verbindung vorkommen.

Der neue Aether wird in dem höchsten Grade von Reinheit erhalten, obgleich in geringerer Menge, wenn man die Materialien in eine starke, wohlgeschlossene verstöpselte Flasche bringt, die durch Schnee und Salz kalt gehalten wird. Nach einiger Zeit schwimmt der Aether oben auf und kann abgenommen werden. Jede Säure, welche eine stärkere Verwandtschaft zur alkalischen Base hat als die untersalpetrige Säure, kann dazu dienen, diesen Aether zu erzeugen. Essigsäure erzeugt ihn nicht nur, sondern scheint sich auch damit zu verbinden, indem sie dem Anscheine nach untersalpetrigen Essigäther bildet.

Ich bemerkte vor einigen Jahren, dass, wenn ölbildendes Gas mit einer nicht hinreichenden Menge von Sauerstoff entzündet wird, Kohlenstoff sich absetzt, während das entstehende Gas den doppelten Raum der Mischung vor der Explosion einnimmt. Davon glaube ich die Erklärung gefunden zu haben. Durch eine grosse Anzahl Versuche, welche ich mit Hülfe meines Eudiometers mit Barometer anstellte, überzeugte ich mich, dass, wenn während der Explosion der gasförmigen Elemente des Wassers irgend eine gasartige oder flüchtige entzündliche Substanz zugegen ist, sich ein permanentes Gas durch die Vereinigung des Wassers im Entstehungsmomente mit der entzündlichen Substanz bildet. So geben zwei Volumina Sauerstoff mit vier Atomen Wasserstoff und einem Atome ölbildendem Gas sechs Volumina permanentes Gas, welches wie das leichte Kohlenwasserstoffgas brennt und riecht. Dieselbe Menge von reinem Wasserstoff und Sauerstoff mit einem halben Volumen von Aether giebt im Durchschnitte denselben Rückstand.

Digitized by Google

Ein Volumen des neuen untersalpetrigen Aethers erzeugte unter gleichen Umständen fünf Volumina Gas.

Ein analoges Product wird erhalten, wenn die Elemente des Wassers in Gegenwart eines ätherischen Oeles entzündet werden. Mit Terpentinöl wird ein Gas erhalten, welches auf hundert Cubikzoll $16\frac{5}{10}$ Gran wiegt und fast die Schwere von dem leichten Kohlenwasserstoffe hat. Das vom ölbildenden Gase oder vom Aether erhaltene Gas wog im Durchschnitte bei demselben Umfange $13\frac{5}{10}$ Gr. Das ölbildende Gas, welches gebraucht wurde, wog auf hundert Cubikzoll blos $30\frac{4}{10}$ Gr. Natürlich, wenn es sich selbst zu sechs Vol. ausdehnt, so konnte es blos ein Sechstel von diesem Gewichte gewogen haben, oder wenig über fünf Gr. auf hundert Cubikzoll. Es ist daher nicht zu zweifeln, dass das durch das erwähnte Mittel erhaltene Gas vorzüglich aus Wasser oder seinen Elementen in demselben Verhältnisse H_2O besteht.

Mit einem Volumen des neuen Aethers geben sechs Volumina des Gemisches von Wasserstoff und Sauerstoff im Durchschnitte ungefähr fünf Vol. als Rückstand. Das auf eine der oben erwähnten Arten gebildete Gas enthält keine Kohlensäure, und wenn es aus ölbildendem Gase erzeugt wird, scheint es der Analyse zufolge dieselbe Menge Kohlenstoff und Wasserstoff zu geben wie dieses Gas vor der Expansion.

Diese Thatsachen deuten eine Quelle von Irrthümern bei der Analyse von Gasgemengen durch Entzünden mit Sauerstoff oder Wasserstoff an, bei welchem die Verdichtung als eine Grundlage der Berechnung dient. Das entstehende Wasser kann nämlich neue Producte mit gewissen flüchtigen Substanzen, die gegenwärtig sind, bilden.

XXXI.

Versuche über die Gährung.

von

Dr. URE.

(Bibliothèque univ. de Genève, October 1839. S. 422.)

In Folge eines Streites zwischen den Accisbeamten und einigen irländischen Destilateurs über die Bildung des Alkohols in Kufen oder Tonnen, durch freiwillige Gährung und ohne

Digitized by Google

Hülfe von Ferment, erhielt der Verfasser den Auftrag, eine Reihe von Versuchen über diesen Gegenstand anzustellen.

Hundertzweiundvierzig Pfund klein gestossenes Getreide wurden bei einer Temperatur von 160° bis 194°F. (56,8 bis 72° R.) mit Wasser digerirt. Das Gemenge wurde mehrere Male umgerührt, und nach drei Stunden wurde ein Theil der Flüssigkeit abgelassen, welcher 1,060 specifisches Gewicht hatte. Durch allmähliges Zusetzen von kochendem Wasser aller zwei Stunden und Ablassen des gesättigten Wassers wurden verschiedene Flüssigkeiten erhalten, deren specifische Gewichte 1,042, 1,033 u. s. w. waren. Diese Flüssigkeiten bildeten nach dem Zusammengiessen 48 Maass eines Wassers, welches beim Erkalten bis zu 60° F. (12,4° R.) die Zahl 1,040 zum specifischen Gewicht hatte. Diese Flüssigkeit, bis zu einer Temperatur von 80° F. (21,3° R.) erhitzt, kam bald in Gährung. Zwei Tage nachher war das specifische Gewicht nur noch 1,0317, den dritten Tag 1,018, den vierten 1,013, den fünften 1,012. Der Verlust an Dichtigkeit betrug in Allem 34¼ Grad des Aräometers, was die Erzeugung von 3,31 Maass Weingeist anzeigte. Durch Destillation konnten nur 3,05 Maass gesammelt werden.

Ein anderer Versuch mit derselben Menge Getreide zeigte durch Verminderung des specifischen Gewichtes ein Product von 3,15 Maass Weingeist an, während durch Destillation nur 2,66 Maass erhalten werden konnten. Bei diesen Versuchen gohr die Maische ziemlich lebhaft, schäumte und entwickelte eine grosse Menge Kohlensäure. Sie beweisen, dass, obwohl die Gährung nicht sehr lebhaft ist, sie doch sehr gut in dem Getreide ohne Zusatz von Ferment bewirkt werden kann und dass sie fast eben so schnell beginnt. Sie giebt blos weniger Alkohol, dauert auch nicht lange und erreicht nicht denselben Grad der Verminderung des specifischen Gewichtes.

Der Verfasser, nicht sehr mit der Gestalt der Kufe, worin die Gährung erfolgte, zufrieden, und in welcher die Temperatur nicht leicht bei dem angemessenen Grade erhalten werden konnte, liess eine andere aus Zink machen, mit einem hölzernen Mantel. Der Zwischenraum zwischen beiden gestattete einen Wasserstrom von 160° F. (56,8° R.) durchgehen zu lassen, welcher während der ganzen Dauer der Operation circu-

Digitized by Google

lirte. In der That ist es jetzt den Chemikern recht wohl bekannt, dass die Diastase des Malzes oder die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker nur zwischen 145° und 168° F. (50,2° und 60,4° R.) mit Vortheil bewirkt wird. Unter dieser Temperatur lässt sie nach und hört auf, wenn die Wärme darüber steigt.

Die Versuche wurden in diesem Apparate wiederholt, und bei Anwendung von Ferment wurde der gebildete Alkohol, welcher durch das specifische Gewicht zu 5,36 Maassen angezeigt wurde, fast ganz durch Destillation gesammelt, nämlich 5,33 Maass.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht angestellt, um sich zu überzeugen, durch welche Temperaturerhöhung die Lebhaftigkeit oder Wirksamkeit des Fermentes geschwächt würde.

Der Gährung fähige Flüssigkeiten, deren specifisches Gewicht 1,089 betrug, wurden bei 96° F. (28,4° R.) mit 5 Procent Ferment zusammengebracht und verminderten in sechs Stunden ihr specifisches Gewicht um 26,9°. Bei 110° F. (34,8° R.) verminderten die Flüssigkeiten von 1,053 ihr Gewicht um 16°, und bei 120° F. (39,1° R.) erlitten dieselben Flüssigkeiten keine Gährung mehr, selbst wenn man sie erkalten liess, was beweist, dass die Thätigkeit des Fermentes zerstört war. Wurde von Neuem Ferment zugesetzt, so fing die Gährung wieder an, was offenbar beweist, dass der zukkerhaltige Theil keine Veränderung erlitten hatte.

Wurde die Menge des Fermentes, welches in die der Gährung fähigen, einer Temperatur von 120° F. (39,1° R.) ausgesetzten Flüssigkeiten gebracht wurde, verdoppelt, trat ebenfalls keine Gährung ein, fand aber statt, wenn man die Flüssigkeit erkalten liess. Es scheint daher, dass das Zusetzen von Ferment ihre Eigenschaften nicht zerstört, sondern blos durch die Wirkung der Wärme aufgehoben hatte, und dass die Gährung wieder beginnt, wenn die zuckerhaltige Flüssigkeit auf die angemessene Temperatur zurückgeführt wird.

Ure bestätigt die Beobachtungen von Schulze und Cagniard-Latour über die Construction des Fermentes, welches unter dem Mikroskope aus sphärischen Kügelchen zu bestehen schien, die $\frac{1}{6000}$ Zoll im Durchmesser hatten. Diese Kügelchen sind farblos, wenn sie gewaschen sind, und die Farbe der Hefe scheint von dem Biere, woher sie gewonnen wird,

Digitized by Google

herzurühren. Bekanntlich schreiben mehrere Chemiker der Vegetation dieser Kügelchen sowohl die geistige als faule Gährung, und die beide begleitenden Producte zu. Diese Ansichten scheinen durch folgende Versuche bestätigt zu werden. Ein Kolben, welcher Stücke von Fleisch enthielt und bis zum dritten Theile seines Rauminhaltes mit Wasser angefüllt war, wurde mit einem Pfropfen verschlossen, durch den zwei kleine gehörig lutirte Glasröhren liefen. Die beiden Röhren wurden in ein Metallbad gebracht, welches bei der Temperatur des siedenden Quecksilbers flüssig erhalten wurde. Das Ende einer von beiden ging von dem Bade in ein Gasometer. Der Kolben wurde zum Sieden gebracht, um alle darin so wie in den Röhren enthaltene Luft zu vertreiben. Der Verfasser liess den Apparat wieder erkalten und die atmosphärische Luft eindringen, welche in den Röhren und dem Kolben durch das Gasometer circulirte, aber in dem Metallbade hinreichend erhitzt wurde, um jedes darin enthaltene lebendige Theilchen zu zerstören. Es erzeugten sich in der Flasche weder Infusorien noch Schimmel, keine Gährung erfolgte, das Fleisch erlitt keine Veränderung und die Flüssigkeit blieb so klar, als sie zur Zeit des Siedens gewesen war. Dieser Versuch gab bei mehrmaliger Wiederholung dieselben negativen Resultate. Da es schwer war, das geschmolzene Metall lange bei der angemessenen Temperatur zu erhalten, so modificirte der Verfasser dergestalt seinen Apparat, dass er keines Metallbades bedurfte, und gebrauchte dafür einen mit zwei Spiralröhren versehenen Kolben, welche durch eine Weingeistlampe stark erhitzt wurden und deren Ende mit dem Löthrohre verschlossen wurde, wenn der das Fleisch enthaltende Kolben mit Luft angefüllt war, die fast zum Rothglühen erhitzt gewesen war. Die Luft wurde vermittelst gewisser Vorkehrungen erneuert, während die Röhren von Neuem an der Spirituslampe erhitzt wurden. Der Verfasser konnte auf diese Weise Fleischdecocte sechs Wochen lang bei einer Temperatur von 63° bis 77° F. (14° bis 20° R.) erhalten, ohne dass sich die geringste Fäulniss, Infusorien oder Schimmel zeigten. Nach Oeffnung der Gefässe kam die Flüssigkeit innerhalb weniger Tage wie gewöhnlich in's Gähren. Es ist klar, dass die Versuche nur dann gehörig gelingen, wenn die Pfropfen vermittelst Cautchouk vollkommen lutirt sind.

Digitized by Google

Dieselben Versuche, mit Zuckerauflösungen wiederholt, gaben analoge Resultate, und die bei Rothgluth erhitzte Luft hinderte die Gährung. Da das Extract von Krähenaugen ein Gift für die Thiere ist, den vegetabilischen Schimmel aber nicht afficirt, während Arsenik alle beide auf gleiche Weise tödtet, war es leicht, zu der Ueberzeugung zu gelangen, dass die lebenden Kügelchen, welche die Gährung hervorbringen, vegetabilischer Natur sind und zur Familie der Conferven gehören. Die Untersuchungen von Caginard-Latour, Schwann und Andern haben gezeigt, dass diese Kügelchen während der Gährung wachsen und sich zu entwickeln scheinen, wenn man ihnen mit Hülfe des Mikroskopes folgt, und dass nur nach diesem Wachsthume, der Beobachtung zufolge, sich Kohlensäure zu entwickeln anfängt.

XXXII.

Ueber die Zusammensetzung des Bleisacharats.

Von

G. J. MULDER. *)

(Vom Verfasser aus dem *Bull. de Neerlande* übersendet.)

Herr Peligot hat in seiner Untersuchung des Zuckers angegeben, dass das Bleisacharat die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_9 + 2PbO$ hätte. Das Salz war bei 170° getrocknet. Berzelius hat dasselbe Salz bei 100° schon vor mehreren Jahren untersucht und es aus $C_{12}H_{20}O_{10} + 2PbO$ bestehend gefunden. Berzelius suchte den Grund dieser Differenz auf und fand, dass das bei 100° getrocknete Sacharat noch 1 At. Wasser bei höchstens 169° verliert. Peligot leugnet diese Resultate, indem er sehr bestimmte Ausdrücke gebraucht und sagt: „Das Bleisacharat verliert also bei 100°, oder vielmehr unter 100° noch, all sein Wasser, und dieselbe Menge bei 106°, 130°, 170°; denn ich habe mit Bestimmtheit gefunden, dass dasselbe Salz, nach und nach diesen verschiedenen Temperaturen ausgesetzt, keinen steigenden Gewichtsverlust erleidet.“ Das numerische Resultat von Peligot

---

*) Eine vorläufige Notiz siehe Journ. Bd. XVIII, p. 253.

Digitized by Google

scheint nicht den geringsten Zweifel an dieser Behauptung zu gestatten, denn er fand:

	100°	106°	170°.
Kohlenstoff	19,0	19,0	19,1
Wasserstoff	2,7	2,6	2,5
Sauerstoff	19,3	19,3	19,3
Bleioxyd	59,0	59,1	59,1.

Andererseits sagt Berzelius sehr bestimmt, dass das bei 100° getrocknete Bleisacharat noch 2,36 Wasser bei 169° verliert.

Die Resultate, welche ich erhalten habe, sind folgende: 2,735 Bleisacharat, erhalten durch Digestion des Bleioxydes mit Zucker, filtrirt und gewaschen in einer kohlensäurefreien Atmosphäre und 7 Tage in einem kleinen Raum über Schwefelsäure getrocknet, wurden einer Temperatur von 100° ausgesetzt, indem man sie in ein Bad von kochendem Wasser brachte und einen trocknen, kohlensäurefreien Luftstrom hinüber leitete. Sie verloren 0,014.

Das von allem hygroskopischen Wasser befreite Sacharat wog also 2,721. In einem Oelbade wurde es alsdann einer steigenden Temperatur ausgesetzt. Fast bei 141° wurde das Entweichen von Wasser bemerkt, indem sich sehr viel davon entwickelte. Als das Bad 165 Grad erreicht hatte, wurde die Röhre gewogen. Sie hatte 0,062 verloren. Diess giebt 2,28 %. Berzelius hatte 2,36 % gefunden. Die Theorie giebt 2,33 %. Das Sacharat hatte sich ein wenig gefärbt, aber ein Stückchen Lakmuspapier, welches in den entweichenden Luftstrom gebracht worden war, wurde nicht geröthet.

Dieses Resultat ist also dasselbe, welches Berzelius erhalten hatte.

Ich bereitete auf die angegebene Weise eine andere Portion des Sacharats und trocknete es bei 100°.

0,703 gaben 0,477 Ċ und 0,17 Ḣ.

0,588 gaben 0,325 Bleioxyd und Blei, worin 0,115 metallisches Blei.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	18,76	12	18,99
Wasserstoff	2,69	20	2,58
Sauerstoff	21,40	10	20,70
Bleioxyd	57,15	2	57,73.

Digitized by Google

Diess ist also das alte Resultat, welches Berzelius erhalten hatte.

1,794 desselben Sacharats, bei 100° gut getrocknet, wurden in einem Oelbade und einem reinen Luftstrome getrocknet. Sie verloren 0,04 oder 2,23 %. Diess ist das Resultat von Berzelius. Die Temperatur, bei der das Wasser anfing sich zu entwickeln, war genau 141°. Bei 150° entwickelte sich kein Wasser mehr, jedoch wurde der Versuch bis 159° fortgesetzt. Das Sacharat war noch weiss, obwohl ein wenig grau.

0,560 des letztern gaben 0,393 Ċ; 0,126 Ḣ.

0,664 gaben 0,376 Pb + PbO, worin 0,226 Pb.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	19,40	12	19,44
Wasserstoff	2,50	18	2,38
Sauerstoff	18,91	9	19,7
Bleioxyd	59,19	2	59,11.

Das Resultat bestätigt, dass das Sacharat bei 100° noch 1 At. Wasser zurückhält, welches bei einer höheren Temperatur entweicht.

Die Temperatur, bei welcher dieses Atom Wasser sich in einem kalten Luftstrome entwickelt, beträgt nach meinen Versuchen 141°. Ueber 150° entwickelt sich nichts mehr. Es ist wahrscheinlich, dass bei 142° — 143° alles Wasser entwichen ist.

XXXIII.

Proteïn der Krystalllinse.

Von

G. J. MULDER.

(Bulletin de Néerlande, 3me Livraison 1839. S. 195.)

Berzelius, welcher die thierische Chemie durch eben so zahlreiche Entdeckungen bereichert hat wie die unorganische, entdeckte unter den Elementen, aus denen die Krystalllinse besteht, eine eiweissartige Substanz, welche sich vom Eiweissstoffe durch eine ihr eigenthümliche Eigenschaft etwas unterscheidet. Die Substanz, von der er 35,9 Proc. in der Krystalllinse fand, gerinnt nicht zu einer zusammenhängenden Masse, wie der Eiweissstoff, sondern wird körnig. Uebrigens fand er

Digitized by Google

dieselben Eigenschaften bei dem Eiweissstoffe wie bei der erwähnten Substanz.

Wahrscheinlich wurde der angeführte Unterschied nur durch eine zufällige Ursache erzeugt, durch eine entweder mit der Substanz der Krystalllinse, oder mit der Substanz des Eiweissstoffes verbundene Substanz, wie sich z. B. der Käsestoff vom Faserstoffe, und wie dieser wiederum sich von dem Eiweissstoffe des Serums oder der Eier unterscheidet.

Um die Substanz der Krystalllinse zu erhalten, nahm ich 50 Augen von Kühen. Die Krystalllinse wurde sorgfältig herausgenommen, mit Wasser gewaschen, nachher zerstossen, um das Zellgewebe zu zerreissen, mit Wasser gemengt und filtrirt. Die im Wasserbade erhitzte Flüssigkeit gerann schnell zu Klümpchen. Die Substanz wurde nach dem Trocknen zertheilt, mit kochendem Wasser und kochendem Alkohol behandelt, nachher bei 130° getrocknet.

Die auf diese Weise erhaltene Substanz war vollkommen weiss und besass alle Eigenschaften des Eiweissstoffes, ausgenommen, dass sie sich sehr leicht in unfühlbares Pulver zertheilen liess.

Bei der Behandlung mit schwachem Kali in einem silbernen Gefässe färbt sie das Metall schwarz. Sie enthält daher freien Schwefel, aber in äusserst geringer Menge, und in noch geringerer Menge als der Faserstoff, Eiweissstoff und Käsestoff.

Sie enthält keinen freien Phosphor.

0,170 gaben 0,001 weisse Asche, oder 0,59 Proc. Berzelius fand darin 0,15 Procent.

0,316, bei 130° getrocknet, welche 0,314 organische Substanz enthielten, gaben 0,629 Kohlensäure und 0,196 Wasser.

Die durch das Verbrennen erhaltene Kohlensäure und Stickstoff verhielten sich = 40 : 5 dem Volumen nach.

Eine directe Stickstoffbestimmung gab:

0,515 Substanz, Gas vor dem Versuche in dem Apparate 76 Cubikcent. bei 15° und 759,4 Millimeter.

Gas nach dem Versuche 148 Cubikcent. bei 18° und 760,3 Millimeter.

Diess giebt 16,51 Procent.

Die Zusammensetzung der Substanz der Krystalllinse ist daher:

Digitized by Google

	Gefunden.	Atome.	Berechnet.
Kohlenstoff	55,39	40	55,29
Wasserstoff	6,94	62	7,00
Stickstoff	16,51	10	16,01
Sauerstoff	21,16	12	21,70.

Die damit verbundene Menge Schwefel ist gleich 1 Atom auf 15 Atom Proteïn.

0,548, in Salpetersäure aufgelöst und durch ein Barytsalz gefällt, gaben 0,010 schwefelsauren Baryt, oder 0,00138 Schwefel, was 0,252 Procent freien Schwefel giebt. Derselbe Versuch gab bei seiner Wiederholung auf 1,000 Substanz der Krystalllinse 0,020 schwefelsauren Baryt. Wenn man die Substanz der Krystalllinse mit dem Faserstoffe, dem Eiweissstoffe und dem Käsestoffe vergleicht, so findet man, dass 15 Atome des organischen Körpers sich mit 1 Atom Schwefel verbinden. Sie unterscheidet sich also wesentlich von den angeführten Körpern, obgleich die organischen Elemente dieselben sind und in demselben Verhältnisse stehen.

Die Substanz der Krystalllinse, in Salpetersäure aufgelöst, mit einer Auflösung von Eisen in Salpetersäure gemengt und durch Ammoniak gefällt, gab dieselbe Menge Phosphorsäure wie eine Auflösung der Substanz der Krystalllinse in Chlorwasserstoffsäure giebt. Die Phosphorsäure gehört dem phosphorsauren Kalk an. Sie enthält daher keinen freien Phosphor. Durch diese Abwesenheit des Phosphors nähert sie sich dem Käsestoffe, aber sie unterscheidet sich davon durch die Verbindung von 15 Atomen organischer Substanz mit 1 Atom Schwefel, statt 10 Atome, welche bei dem Käsestoffe mit 1 Atom Schwefel verbunden sind. Indem die Arterie der Krystalllinse die schöne Substanz abscheidet, welche diesen Körper aus dem Proteïn des Blutserums bildet, hält sie daher nur 1 Atom Schwefelphosphor und $\frac{1}{3}$ Atom Schwefel zurück, während das Proteïn des Serums daraus mit $\frac{2}{3}$ Atomen freien Schwefels hervorgeht. Es ist daher keine sehr complicirte Secretion, sondern eine, welche nur die unorganischen Elemente betrifft. Die andern löslichen Substanzen des Blutes, ausgenommen vielleicht 3,7 Proc. Extractivstoff der Krystalllinse, die man nicht mit Genauigkeit kennt, werden davon zugleich zurückgehalten. Es ist möglich, dass sie dieselben sind, die man in dem Blute findet; es

Digitized by Google

lässt sich aber über ihre Natur nichts mit Bestimmtheit behaupten.

Die Substanz der Krystalllinse, ganz trocken in concentrirte Schwefelsäure gebracht, bläht sich zu einer durchsichtigen, gallertartigen Substanz auf, wie das Proteïn des Käsestoffes, der Faserstoff u. s. w. Setzt man Wasser zu, so zieht sie sich zu einem harten Pulver zusammen. Gehörig gewaschen, hält sie Schwefelsäure in einem Verhältnisse zurück gleich dem, welches man in der Proteïnschwefelsäure findet.

0,557 einer solchen Verbindung, bei 130° getrocknet, in Salpetersäure aufgelöst und durch ein Barytsalz gefällt, gaben 0,149 schwefelsauren Baryt. Wenn man von diesem schwefelsauren Salze 0,010 abzieht, welche dem freien Schwefel der Krystalllinse angehören (siehe weiter oben), so ist die Menge schwefelsaurer Baryt 0,139. Diess stellt 0,0478 Schwefelsäure dar. Wir haben daher für die Zusammensetzung der Proteïnschwefelsäure der Krystalllinse gefunden:

	Gefunden.	Atom.	Berechnet.
Proteïn	91,37	1	91,69
Schwefelsäure	8,63	1	8,31.

Es ist daher nicht mehr zweifelhaft, dass die Substanz der Krystalllinse Proteïn ist, da sie dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht hat wie das reine Proteïn des Eiweissstoffes, des Faserstoffes, des Käsestoffes u. s. w.

Literatur.

Report of the seventh meeting of the british association for the advancement of science; held at Liverpool in September 1837. Vol. VI. London J. Murray 1838.

Report of the eigth meeting etc. held at Newcastle in August 1838. Vol. VII. London J. Murray 1839.

Die Bestandtheile und Zusammensetzungsart vegetabilischer und animalischer Körper und davon abstammender Substanzen, welche in den Gewerben Anwendung finden etc. Von K. A. Neumann, k. k. wirkl. Gubernial- und Commerzienrathe. (Aus den Mitth. f. Gewerbe u. Handel des Vereins zur Ermunterung des Gewerbsgeistes in Böhmen besonders abgedruckt. Prag 1839. b. Haase Söhne. 4.

Das Laboratorium etc. Dreiundvierzigstes Heft. (Apparate zur Elementar-Analyse org. Körper. Apparate zur analytischen Chemie. Weimar, im Verl. v. L. I. Compt. 1839.

Digitized by Google

XXXIV.

Ueber die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols und des Holzgeistes, so wie über mehrere Puncte der Aethertheorie.

Von

V. REGNAULT, Bergingenieur.

(Annales de Chim. et de Physique, August 1839. S. 353.)

Lässt man Chlor auf ölbildendes Gas wirken, so bildet sich bekanntlich eine Substanz, die holländische Flüssigkeit, deren rohe Formel $C_4 H_8 Cl_4$ ist, die man aber nicht als aus der blossen Verbindung des Chlors mit Doppeltkohlenwasserstoff entsprungen betrachten darf. Man muss annehmen, dass das Chlor zwei Atome Wasserstoff entreisst, mit denen es Chlorwasserstoffsäure bildet, und dass es dieselben durch zwei Atome Chlor ersetzt. Die gebildete neue Substanz $C_4 H_6 Cl_2$ hält die gebildete Chlorwasserstoffsäure gebunden zurück und giebt so die holländische Flüssigkeit $C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$. Die Art, wie diese letztere Substanz durch weingeistige Kaliauflösung und durch Kalium zersetzt wird, ist ein hinreichender Beweis von dieser Zusammensetzungsart.

Lässt man von Neuem Chlor auf die holländische Flüssigkeit wirken, so entzieht man ihr noch mehr Wasserstoff, welcher durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt wird, und man erhält eine Reihe von Verbindungen, welche bei ihrer Behandlung mit weingeistiger Kaliauflösung den Theil Wasserstoff und Chlor, welchen sie als Chlorwasserstoffsäure enthielten, verlieren. Diese Reihe ist folgende:

Oelbildendes Gas	$C_4 H_8$ *)
$C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$	$C_4 H_6 Cl_2$
$C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2$	$C_4 H_4 Cl_4$
$C_4 H_2 Cl_6 + H_2 Cl_2$	$C_4 H_2 Cl_6$
$C_4 Cl_{12}$	$C_4 Cl_8$

*) *Annales de Chimie et de Physique, T. LXIX. S 115.*

Digitized by Google

Durch die Wirkung des überschüssigen Chlors auf die Körper der ersten oder zweiten Reihe erhält man das Kohlenstoffperchlorür $C_4\ Cl_{12}$. Diess hängt aber davon ab, dass das Chlorür $C_4\ Cl_8$, welches sich durch einfache Substitution bilden musste, eine grosse Verwandtschaft zum Chlor hat, wie Faraday es schon lange bemerkte, und dass es selbst im isolirten Zustande sich direct mit einer neuen Menge Chlor verbindet, indem es in den Zustand des Perchlorürs $C_4\ Cl_{12}$ übergeht.

Alle Körper der zweiten Reihe zeigen dieselbe Molecülärgruppirung wie das ölbildende Gas, wie man aus der Dichtigkeit des Dampfes ersieht. Ferner, die Wirkung des Chlors auf einen Körper der zweiten Reihe ist ganz dieselbe wie die, welche es auf den entsprechenden Körper der ersten Reihe äussert, und die daraus entstehenden Producte sind identisch. Man begreift leicht, dass dem so sein muss, wenn die Menge Wasserstoff und Chlor, welche die Körper der ersten Reihe mehr als die der zweiten enthalten, als Chlorwasserstoffsäure vorhanden ist.

Diess vorausgesetzt, so ist, wenn der Chlorwasserstoffäther eine Verbindung von Chlorwasserstoffsäure und Doppeltkohlenwasserstoff darstellt, wie man in einer der am Allgemeinsten angenommenen Aethertheorien annimmt, offenbar, dass dieser Körper das erste Glied unserer ersten Reihe bildet, und das auf diesen Aether $C_4\ H_8 + H_2\ Cl_2$ wirkende Chlor, indem es seine Wirkung auf $C_4\ H_8$ beschränkt, wie wir es bei den andern Körpern gesehen haben, muss nothwendig die holländische Flüssigkeit $C_4\ H_8\ Cl_2 + H_2\ Cl_2$ erzeugen.

Das Studium der Producte der Reaction, welche das Chlor auf den Chlorwasserstoffäther äussert, ist daher in einem hohen Grade geeignet, uns über die wirkliche Natur der Aetherarten aufzuklären, und in dieser Absicht unternahm ich die Untersuchungen, die den Gegenstand dieser Abhandlung ausmachen.

Ich will meine Arbeit in drei Theile theilen. Im ersten will ich von der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols handeln; im zweiten will ich mich mit den Producten der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes beschäftigen; im dritten endlich will ich einige Untersuchungen zusammenstellen, die ich über mehrere Puncte der Aethertheorie angestellt habe.

Digitized by Google

Erster Theil.

Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols.

Das Chlor äussert an einem nicht sehr hellen Orte keine Wirkung auf den Chlorwasserstoffäther. Bei etwas lebhaftem Lichte aber, oder noch besser, wenn der Ballon den directen Sonnenstrahlen ausgesetzt ist, erfolgt die Reaction unter Wärmeentwickelung, es wird Chlorwasserstoffsäure frei und eine ätherartige Flüssigkeit verdichtet sich in reichlicher Menge. Am besten richtet man den Apparat auf folgende Weise ein.

Der Chlorwasserstoffäther wird erzeugt, indem man in einem grossen Ballon ein Gemenge von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol erhitzt. Das Gas geht zuerst durch eine Flasche, welche etwas Wasser enthält, nachher durch eine andere, in welcher sich concentrirte Schwefelsäure befindet, endlich drittens durch eine Waschflasche, welche Wasser enthält. Von da tritt es in einen Ballon mit zwei Tubulaturen und einer Spitze, in den man zugleich Chlor leitet. Die Spitze des Ballons geht in eine Flasche hinein, in der sich der eine Theil des Productes verdichtet, der andere Theil begiebt sich in eine halb mit Wasser angefüllte und gehörig kalt gehaltene Flasche, welche zugleich die sich in sehr reichlicher Menge bildende Chlorwasserstoffsäure zurückhält. Der Ballon, worin sich die beiden Gase vereinigen, muss dem Sonnenlichte ausgesetzt sein, wenigstens beim Anfange des Versuches; denn ist einmal die Reaction eingetreten, so dauert sie auch im Schatten fort und hört selbst bei Annäherung des Abends nicht auf. Der Chlorwasserstoffäther muss im Verhältniss zum Chlor im Ueberschuss vorhanden sein, sonst äussert letzteres nachher eine Wirkung auf das erste Product und giebt ein zweites noch chlorhaltigeres und weniger flüchtiges. Uebrigens ist es bei einer lange dauernden Operation schwierig, die Bildung einer kleinen Menge dieses zweiten Productes zu vermeiden. Da es aber nicht so flüchtig ist, so bleibt es fast ganz in der ersten Flasche. Gelangen die beiden Gase in angemessenen Verhältnissen in die zweite Flasche, so tritt fast nichts aus derselben heraus, und die ätherartige Flüssigkeit erzeugt sich in solcher Menge, dass

Digitized by Google

es bei einer sechs bis acht Stunden dauernden Operation leicht ist, sich 250 bis 300 Grammen davon zu verschaffen.

Es ist angemessen, die Flüssigkeiten, welche sich in den beiden Flaschen verdichtet haben, nicht zusammenzumischen, besonders wenn man bemerkt, dass zu gewissen Zeitpuncten des Versuches das Chlor im Ueberschusse eintrat. Die Flüssigkeit wird mehrere Male mit Wasser gewaschen, nachher im Wasserbade destillirt. Endlich wird sie über gebranntem Kalk destillirt, um ihr Wasser und Chlorwasserstoffsäure gänzlich zu entziehen. Die ersten bei der Destillation übergehenden Tropfen müssen bei Seite gesetzt werden. Sie enthalten oft etwas unveränderten Chlorwasserstoffäther, welcher aufgelöst zurückblieb. Das letzte Viertel wird gleichfalls bei Seite gesetzt, da es eine kleine Menge des noch chlorhaltigeren Productes enthalten kann.

Die auf diese Weise gereinigte Flüssigkeit zeigt folgende Charaktere: Sie ist farblos, sehr flüssig, hat einen der holländischen Flüssigkeit ganz ähnlichen Geruch und einen zugleich süssen und pfefferartigen Geschmack. Ihre Dichtigkeit bei 17° ist 1,174. Sie siedet bei 64°.

Die Analyse dieser Substanz gab mir folgende Resultate:

I. 0,673 gaben 0,255 Wasser und 0,586 Kohlensäure.
II. 0,666 gaben 0,252 Wasser und 0,591 Kohlensäure.
III. 0,667 gaben 0,248 Wasser und 0,598 Kohlensäure.
IV. 0,612 gaben 0,226 Wasser und 0,538 Kohlensäure.
V. 0,469, durch gebrannten Kalk zersetzt, gaben 1,352 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich:

	I.	II.	III.	IV.
Wasserstoff	4,21	4,20	4,13	4,10
Kohlenstoff	24,08	24,54	24,79	24,31
Chlor	„	„	„	71,12.

Diese Analysen wurden mit Flüssigkeiten angestellt, welche von verschiedenen Operationen herkamen und zu verschiedenen Zeitpuncten der Destillation gesammelt worden waren. Sie leiten auf die Formel:

8 Atome Wasserstoff	49,92	4,03
4 Atome Kohlenstoff	305,74	24,63
4 Atome Chlor	885,30	71,34
	1240,96	100,00.

Digitized by Google

Die Dichtigkeit ihres Dampfes betrug 3,478 zufolge folgender Zahlen:

Gewicht der Flüssigkeit	0,483
Volumen des Dampfes	143 Cubikcent.
Temperatur des Dampfes	82,6°
Barometerstand	0,757 M.
Gestiegenes Quecksilber	0,018.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre	4,518 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	3,478.

Die Rechnung giebt:

8 Vol. Wasserstoff	0,55040
4 Vol. Kohlenstoff	3,37116
4 Vol. Chlor	9,76132
	13,68288

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{13{,}68288}{4} = 3{,}421.$$

Man wird bemerken, dass die holländische Flüssigkeit ganz dieselbe Zusammensetzung und Dichtigkeit des Dampfes besitzt, und doch sind diese Substanzen ganz verschieden, wie sich sogleich aus der Untersuchung ihrer physischen Eigenschaften ergeben wird. Wirklich siedet die holländische Flüssigkeit bei 83°, während die aus der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther entstehende Substanz schon bei 65° siedet. Die Dichtigkeit dieser beiden Flüssigkeiten ist auch bedeutend verschieden.

Diese beiden isomerischen Substanzen unterscheiden sich auf eine auffallende Weise noch mehr durch ihre chemischen Eigenschaften von einander, und einige dieser Eigenschaften werfen ein helles Licht auf ihre Constitution. Dergleichen sind:

1) Die Reaction, welche in Alkohol aufgelöstes Kali auf dieselben äussert.

2) Die Art, wie sie sich beim Erhitzen mit Kalium verhalten.

Giesst man in eine weingeistige Kaliauflösung etwas von der holländischen Flüssigkeit, so bildet sich sogleich ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium, die Flüssigkeit erhitzt sich sehr und es entwickelt sich ein Gas von Knoblauchsgeruch, welches Chloraldehyden $C_4 H_6 Cl_2$ ist.

Digitized by Google

Macht man dasselbe mit der durch die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther erhaltenen Flüssigkeit, so bemerkt man nichts, es bildet sich kein Chlorkalium und die Flüssigkeit erhitzt sich nicht. Unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation und verdünnt das destillirte Product mit Wasser, so erhält man eine Substanz, die mit der ursprünglichen ganz identisch ist.

Wirklich gaben 0,777 0,288 Wasser und 0,689 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

Wasserstoff	4,12
Kohlenstoff	24,52.

Erhitzt man Kalium in holländischer Flüssigkeit, so entwickelt sich ein Gemenge von Wasserstoff und Chloraldehyden, und das Kalium wandelt sich in Chlorkalium um.

Wenn die durch die Wirkung des Chlors auf Chlorwasserstoffäther entstehende Flüssigkeit mit Kalium erhitzt wird, so destillirt sie ohne alle Veränderung über und das Kalium behält seinen Metallglanz.

Diese Reactionen zeigen deutlich, wie man die Zusammensetzung dieser beiden isomerischen Substanzen betrachten muss.

Die holländische Flüssigkeit ist $C_4 H_8 Cl_2 + H_2 Cl_2$.

Die von dem Chlorwasserstoffäther herkommende Flüssigkeit, welche ich einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther *(éther hydrochlorique monochloruré)* nennen will, ist $C_4 H_8 Cl_4$.

Das Verhältniss des Kohlenstoffes zu der Summe des Wasserstoffes und Chlors ist, statt 4 zu 8, wie bei dem ölbildenden Gase und bei den durch die Wirkung des Chlors daraus entstehenden Producten, zu sein, hier 4 zu 12.

Diese Reaction scheint mir auf eine ganz unbestreitbare Weise darzuthun, dass der Chlorwasserstoffäther kein ölbildendes Gas enthält.

Ich habe so eben gesagt, dass der einfachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther durch eine weingeistige Kaliauflösung nicht verändert werde. Diess ist nicht ganz genau, vielmehr bilden sich immer, zum Wenigsten bei der Destillation, ein geringer Absatz von Chlorkalium und ein klebriges braunes Harz, welches sich bei Behandlung des Rückstandes mit Wasser abscheidet. Es ist mir sehr wahrscheinlich, dass eine geringe

Digitized by Google

Menge von der Flüssigkeit $C_4 H_8 Cl_4$ durch das Kali in Aldehyd $C_4 H_8 O_2$ umgewandelt und durch Ueberschuss von Kali in Harz umgeändert wird. Der Kalirückstand zeigt den widrigen Geruch, welcher die Kalilösung charakterisirt, durch die eine gewisse Menge Aldehyd zersetzt wurde. Uebrigens ist die Menge von einfachchlorhaltigem Chlorwasserstoffäther, welche sich unter diesen Umständen zersetzt, nur ein sehr geringer Theil der dem Versuche unterworfenen Gesammtmenge.

Wirkung des Chlors auf den einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther $C_4 H_8 Cl_4$.

Unter dem Einflusse des zerstreuten Lichtes wirkt das Chlor nicht merklich auf den einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther. Dieses Gas löst sich aber darin in grosser Menge auf und giebt der Flüssigkeit eine sehr starke gelbe Farbe. Bringt man die Flasche, welche die mit Chlor gesättigte Substanz enthält, in die Sonne, so erfolgt augenblicklich eine der lebhaftesten Reactionen, und, wenn man keine Vorsichtsmaassregeln trifft, so wird die Flüssigkeit mit Gewalt aus dem Gefässe geschleudert. Nach Verlauf einiger Minuten ist die Substanz ganz entfärbt, nachdem sie Ströme von Chlorwasserstoffsäure entwickelt hat.

Bringt man eine geringe Menge von einfachchlorhaltigem Chlorwasserstoffäther in eine mit Chlor angefüllte Flasche und setzt letztere nachher dem Sonnenlichte aus, so ist nach sehr kurzer Zeit aller Wasserstoff der Substanz entzogen, und letztere ist in Kohlenstoffperchlorür $C_4 Cl_{12}$ umgewandelt. Die Flüssigkeit $C_4 H_8 Cl_4$ durchläuft, ehe sie sich in Chlorkohlenstoff umwandelt, mehrere intermediäre Zustände, die man isoliren kann, wenn man mit Sorgfalt zu Werke geht und mit einer grossen Menge arbeitet.

Die Bereitung dieser intermediären Producte ist eine schwierige Operation. Sie gründet sich dem Wesen nach darauf, dass diese chlorhaltigen Substanzen um so schwerer vom Chlor angegriffen werden, je mehr sie Wasserstoff verloren haben.

Sechs bis sieben Hundert Gramme einfachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther werden in ein grosses Fussglass gebracht und mit einer Schicht Wasser bedeckt. Man leitet einen Strom Chlor auf den Boden dieses Glases, das man mit einem kalt ge-

Digitized by Google

haltenen Recipienten in Verbindung setzt, welcher bestimmt ist, die Flüssigkeit zu condensiren, welche durch Erhöhung der bei der Reaction erzeugten Temperatur überdestilliren kann. Das Glas wird zuerst an einen weniger hellen Ort gebracht. Die Flüssigkeit sättigt sich ohne Reaction mit Chlor. Wenn das Glas dann an einen hellern Ort gebracht wird, oder selbst in die Sonne, so erfolgt die Reaction und sie äussert sich vorzugsweise auf das weniger chlorhaltige Product. Wenn das Chlor ungefähr zwei Tage gewirkt hat, so destillirt man die Flüssigkeit und fractionirt sie in zwei Theile. Die erste Hälfte wird von Neuem eine gewisse Zeit lang der Wirkung des Chlors unterworfen, nachher mit dem zweiten vereinigt. Das Ganze wird nachher in einer mit einem Thermometer versehenen Retorte destillirt. Das erste und letzte Viertel wird bei Seite gesetzt und das mittlere Product, welches bei einer constanten Temperatur sieden muss, wird besonders gesammelt. Man kann es übrigens in mehrere Theile fractioniren. Auf diese Weise ist man sicherer, die Substanz zu isoliren, welche man in einem Zustande von vollkommener Reinheit zu erhalten sucht.

Die Flaschen, welche die gesuchte Substanz enthalten, werden aufbewahrt. Die andern dienen zur Bereitung der folgenden noch chlorhaltigeren Producte. Sie werden allmählig in das Glas zurückgegossen, um von Neuem mit Chlor behandelt zu werden, indem man mit den am wenigsten chlorhaltigen Producten beginnt.

Die Flüssigkeit, welche sich während der Wirkung des Chlors verflüchtigt, und die sich in dem kalt gehaltenen Recipienten verdichtete, muss zur Bereitung des letzten Productes, des Kohlenstoffperchlorüres, aufbewahrt werden. Diese Flüssigkeit destillirte in einer mehr oder weniger mit Chlor geschwängerten Atmosphäre über, und sie besteht aus Producten von verschiedenem Chlorgehalte.

Die ersten chlorhaltigen Producte werden ziemlich leicht erhalten, aber die Bereitung der letzten bietet weit grössere Schwierigkeiten dar, weil die Menge der der Wirkung des Chlors unterworfenen Flüssigkeit sehr abgenommen hat, was die Abscheidung durch Destillation äusserst schwierig macht. Man ist genöthigt, von Zeit zu Zeit eine Analyse mit der Substanz

Digitized by Google

anzustellen, um den gesuchten Grad des Chlorgehaltes nicht zu überschreiten.

Nachdem ich im Allgemeinen das Verfahren angegeben habe, welches ich befolgte, um die verschiedenen Producte abzuscheiden, welche man durch die Wirkung des Chlors auf den einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther erhalten kann, gehe ich zur Beschreibung dieser verschiedenen Substanzen über.

Zweites Product der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther.

Doppeltchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Diese Substanz hat einen Geruch, ähnlich dem des einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäthers. Ihre Dichtigkeit bei einer Temperatur von 16° ist 1,372. Sie siedet bei 75°.

I. 0,968 gaben 0,208 Wasser und 0,636 Kohlensäure.
II. 0,842 gaben 0,170 Wasser und 0,559 Kohlensäure.
I. 0,496 gaben 1,601 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich:

	I.	II.
Wasserstoff	2,39	2,25
Kohlenstoff	18,17	18,33
Chlor	79,63	„

Diese Analysen leiten auf die Formel $C_4 H_6 Cl_6$, zufolge deren man erhält:

6 Atome Wasserstoff	37,44	2,24
4 Atome Kohlenstoff	305,76	18,30
6 Atome Chlor	1327,92	79,46
	1671,12	100,00.

Ein Versuch zur Bestimmung der Dichtigkeit ihres Dampfes gab folgende Resultate:

Gewicht der Flüssigkeit	0,51° Gr.
Volumen des Dampfes	133,1 Cubikcent.
Temperatur	131,3°
Barometerstand	759,5 Millimeter.
Gestiegenes Quecksilber	27,5.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre	5,883 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	4,53°.

Digitized by Google

Die Rechnung giebt:

4 Vol. Kohlenstoff	3,37116
6 Vol. Wasserstoff	0,41280
6 Vol. Chlor	14,64198
	18,42594

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{18{,}42594}{4} = 4{,}606.$$

Wenn das Chlor auf den einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther wirkt, so entzieht es ihm also 2 Atome Wasserstoff, welche durch 2 Atome Chlor ersetzt werden. Das neue Product $C_4 H_6 Cl_6$, welches ich doppeltchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther nennen will, ist wegen seiner Zusammensetzung merkwürdig; denn es verhält sich offenbar zur Essigsäure wie das Chloroform zur Ameisensäure. Ferner ist es mit dem durch die Wirkung des Chlors auf die holländische Flüssigkeit erhaltenen Producte isomerisch, das aber $C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2$ zur Formel hat, wie seine Zersetzung durch Kali zeigt.

Der doppeltchlorhaltige Chlorwasserstoffäther wird durch eine weingeistige Kaliauflösung kaum verändert, selbst bei der Siedehitze. Nur erst nach mehreren wiederholten Destillationen mit der weingeistigen Kaliauflösung erhält man eine etwas beträchtliche Menge von Chlorkalium. Der Rückstand aller dieser Destillationen, völlig bis zur Trockne abgedampft, wurde mit Alkohol behandelt. Der grösste Theil des Chlorkaliums wurde abgeschieden. Die weingeistige Flüssigkeit, von Neuem abgedampft und nachher mit Schwefelsäure behandelt, entwickelte einen sehr deutlichen Geruch nach Essigsäure. Der doppeltchlorhaltige Chlorwasserstoffäther giebt daher mit der weingeistigen Kaliauflösung Essigsäure $C_4 H_6 O_3$. Die über Kali destillirte Flüssigkeit zeigt dieselbe Zusammensetzung wie vor dieser Operation.

Drittes Product.

Dreifachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Dieses Product gleicht in seinen äussern Charakteren dem einfachchlorhaltigen und dem doppeltchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther. Seine Dichtigkeit bei 17° ist 1,530. Es siedet gegen 102°.

Digitized by Google

0,868 gaben 0,097 Wasser und 0,447 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	1,24
Kohlenstoff	14,24.

Die Formel $C_4 H_4 Cl_8$ giebt:

4 Atome Wasserstoff	24,96	1,18
4 Atome Kohlenstoff	305,76	14,55
8 Atome Chlor	1770,64	84,27
	2101,36	100,00.

Die Dichtigkeit seines Dampfes war gleich 5,799 zufolge folgender Resultate:

Ueberschuss von dem Gewichte des Dampfes	1,285
Temperatur	18,4° Gr.
Barometerstand	757,0 Millimeter.
Rauminhalt des Ballons	345,5 Cubikcent.
Zurückbleibende Luft	0
Temperatur des Dampfes	145°.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre	7,532 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	5,799.

Die Rechnung giebt:

4 Vol. Wasserstoff	0,27520
4 Vol. Kohlenstoff	3,37116
8 Vol. Chlor	19,52264
	23,16900

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{23{,}16900}{4} = 5{,}792.$$

Die in dem Ballon zurückbleibende Flüssigkeit wurde analysirt: 0,734 gaben 0,116 Wasser und 0,496 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

Wasserstoff	1,37
Kohlenstoff	14,68.

Der dreifachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther $C_4 H_4 Cl_8$ entspricht hinsichtlich seiner Zusammensetzung der Aepfelsäure $C_4 H_4 O_4$, wie der doppeltchlorhaltige Chlorwasserstoffäther der Essigsäure entspricht.

Der dreifachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther giebt, mit der weingeistigen Kaliauflösung erhitzt, eine gewisse Menge Chlorkalium, ich fand aber bei dieser Reaction nichts Besonderes.

Digitized by Google

Viertes Product.

Vierfachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Das vierte Product der Wirkung des Chlors auf Chlorwasserstoffäther muss, wenn wir uns von der Analogie leiten lassen, vierfachchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther $C_4 H_2 Cl_{10}$ sein. Ich konnte ihn nicht rein erhalten, vielmehr enthielt die von mir analysirte Substanz noch eine geringe Menge dreifachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther $C_4 H_4 Cl_8$. Ich unterwarf ihn von Neuem der Wirkung des Chlors, um diese geringe Menge fremdartiger Substanz zu zerstören. Die Operation dauerte aber zu lange, und als ich die Flüssigkeit untersuchte, fand ich nur eine geringe Menge Kohlenstoffperchlorür darin. Man erkennt leicht die Anwesenheit dieses festen Chlorürs, wenn man einen Tropfen der zu untersuchenden Substanz auf eine Glasplatte bringt und durch Blasen die Verdampfung beschleunigt. Es bleibt zuletzt ein weisser Fleck zurück, welcher selbst nach einigen Augenblicken verschwindet.

Die von mir als die reinste betrachtete Flüssigkeit, welche nur eine geringe Menge dreifachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther enthielt, hatte eine Dichtigkeit von 1,644. Ihr Siedpunct war 146°.

1,097 dieser Flüssigkeit gaben 0,077 Wasser und 0,505 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	0,77
Kohlenstoff	12,70.

Die Formel $C_4 H_2 Cl_{10}$ giebt:

2 Atome Wasserstoff	12,48	0,50
4 Atome Kohlenstoff	305,76	12,09
10 Atome Chlor	2213,25	87,41
	2531,49	100,00.

Die Zahlen, welche der Versuch gegeben hat, sind allzuhoch. Ich will sogleich den Grund davon angeben.

Ich bestimmte die Dichtigkeit des Dampfes nach dem Verfahren von Dumas; indem ich eine ziemlich grosse Menge Flüssigkeit anwandte. Die geringe Menge von dreifachchlorhaltigem Chlorwasserstoffäther, welche mit der Flüssigkeit $C_4 H_2 Cl_{10}$ gemengt war, musste, da er flüchtiger ist, gleich

Digitized by Google

im Anfange des Abdampfens mit fortgehen, und der Ballon musste am Ende des Versuches nur noch Dampf von merklich reinem vierfachchlorhaltigem Chlorwasserstoffäther enthalten. Wirklich stimmt die durch diesen Versuch sich ergebende Dichtigkeit genau mit der theoretischen Dichtigkeit überein.

Ueberschuss von dem Gewichte des Dampfes	1,235 Gr.
Temperatur	22°
Barometerstand	760 Millimeter.
Rauminhalt des Ballons	288 Cubikcent.
Zurückbleibende Luft	0
Temperatur	173°

Hieraus ergiebt sich:

Gewicht des Litre	9,061 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	6,975.

Die Rechnung giebt:

2 Vol. Wasserstoff	0,13760
4 Vol. Kohlenstoff	3,37116
10 Vol. Chlor	24,40330
	27,91206

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{27{,}91206}{4} = 6{,}972.$$

Die sich in dem Ballon vorfindende Flüssigkeit wurde analysirt und gab vollkommen mit den Zahlen, welche die Formel giebt, übereinstimmende Resultate. Denn

0,796 gaben 0,046 Wasser und 0,350 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	0,64
Kohlenstoff	12,15.

Obgleich ich daher nicht sagen konnte, dass ich den vierfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther im Zustande vollkommener Reinheit erhielt, so glaube ich doch, dass die vorhergehenden Versuche keine Ungewissheit hinsichtlich seines Vorhandenseins lassen.

Der vierfachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther wird durch weingeistige Kaliauflösung leichter angegriffen als die vorigen Producte. Es findet eine Erhöhung der Temperatur beim Zusammenmischen statt, so wie ein Absatz von Chlorkalium. Die überdestillirte Flüssigkeit setzt beim Verdünnen mit Wasser eine ölige Flüssigkeit ab, welche je nach der Zahl der über

Digitized by Google

Kali vorgenommenen Destillationen eine veränderliche Zusammensetzung zeigte.

Das Kalium hat in der Kälte keine Wirkung, aber beim Erhitzen erfolgt eine äusserst heftige Explosion und es setzt sich Kohle ab.

Fünftes Product.

Fünffachchlorhaltiger oder überchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Das fünfte und letzte Product der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther, welches nach der in dieser Abhandlung angenommenen Nomenclatur den Namen *fünffachchlorhaltiger* oder *überchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther* erhalten muss, ist der Chlorkohlenstoff $C_4\ Cl_{12}$, das Kohlenstoffsesquichlorür von Faraday.

Laurent hatte bereits bemerkt (*Annales de Chimie et de Physique T. LXIV, S. 328*), dass der Chlorwasserstoffäther, wenn er in einer Flasche dem Sonnenlichte mit einem Ueberschusse von Chlor ausgesetzt wird, sich in Kohlenstoffsesquichlorür verwandelt. Da diese Substanz auch das letzte Product der Wirkung des Chlors auf das ölbildende Gas ist, so schloss Laurent daraus, dass der Chlorwasserstoffäther selbst ölbildendes Gas enthalte. Dieser Schluss ist nach dem, was wir oben gesehen haben, nicht genau. Der Chlorkohlenstoff $C_4\ Cl_{12}$ kann auf einmal durch die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther $C_4\ H_{10}\ Cl_2$ erhalten werden, indem die 10 Atome Wasserstoff durch 10 Atome Chlor ersetzt werden, so wie durch die Wirkung des Chlors auf den Doppeltkohlenwasserstoff $C_4\ H_8$. Aber in diesem letzten Falle entsteht er aus der Verbindung von 4 Atomen Chlor mit dem durch Substitution von 8 Atomen Chlor an die Stelle von 8 Atomen Wasserstoff gebildeten Chlorkohlenstoff $C_4\ Cl_8$.

Das Kohlenstoffsesquichlorür $C_4\ Cl_{12}$, als von dem ölbildenden Gase abgeleitet betrachtet, kann 4 Atome Chlor in einem von dem der acht andern verschiedenen Zustände enthalten. Und in der That lassen sich diese 4 Atome, welche durch directe Verbindung in die Zusammensetzung eingegangen sind, weit leichter als die andern entziehen, und können sich ohne Substitution abscheiden, wie aus folgendem Versuche erhellt.

Digitized by Google

Das Kohlensesquichlorür kann mit einer weingeistigen Kalilösung destillirt werden, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden. Bekanntlich verlieren unter denselben Umständen die Producte, welche dieser Verbindung in der Reihe des ölbildenden Gases vorhergehen, Chlorwasserstoffsäure, und werden auf die Molecülargruppirung des Doppeltkohlenwasserstoffes zurückgeführt, da in diesem letzteren Falle das Kali blos Chlorwasserstoffsäure entzieht. Es kommen hierbei zwei Verwandtschaften in's Spiel, die des Wasserstoffes zum Sauerstoff und die des Kaliums zum Chlor, während, wenn der Chlorkohlenstoff mit Kali behandelt wird, das entzogene Chlor den Sauerstoff austreiben müsste.

Wenn man aber mit Schwefelwasserstoff gesättigtes und in Alkohol aufgelöstes Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium mit Kohlenstoffsesquichlorür mengt und etwas erwärmt, so erfolgt sogleich eine der lebhaftesten Reactionen. Es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und Chlorkalium fällt nieder. Es ist angemessen, den Chlorkohlenstoff nur in kleinen Portionen zuzusetzen, sonst erfolgt die Reaction mit solcher Heftigkeit, dass die Flüssigkeit aus der Flasche geworfen wird. Wenn die Gasentwickelung nachgelassen hat, so destillirt man und verdünnt die bei der Destillation übergegangene weingeistige Flüssigkeit mit Wasser. Es setzt sich sogleich eine farblose Flüssigkeit, die dichter als Wasser ist, ab, die jetzt mit einer neuen Auflösung von schwefelwasserstoffsaurem Kali destillirt werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden. Diese Flüssigkeit ist ganz reiner Chlorkohlenstoff C_4 Cl_8. Wirklich

gaben	0,889	0,473 Kohlensäure
	0,478	1,648 Chlorsilber.

Hieraus folgt:

Kohlenstoff	14,71
Chlor	85,06.

Die Zusammensetzung des Chlorkohlenstoffes C_4 Cl_8 ist:

Kohlenstoff	14,72
Chlor	85,28
	100,00.

Der Rückstand der Destillation, mit Wasser behandelt, giebt Chlorkalium, welches sich auflöst, und eine braune, in Wasser und Alkohol unauflösliche Masse, welche sich bei der Destil-

Digitized by Google

lation wie mit einer kleinen Menge von Kohle gemengter Schwefel verhält. Die filtrirte Flüssigkeit hat eine dunkelbraune Farbe. Wenn man sie mit Chlorwasserstoffsäure sättigt, so entfärbt sie sich und es setzt sich eine kleine Menge einer braunern klebrigen äusserst übelriechenden Substanz ab. Ich betrachte dieses Product, welches übrigens in sehr geringer Menge vorhanden ist, als zufällig und aus einer weiter vorgerückten Reaction des Schwefelkaliums entstehend, und ich glaube, man muss annehmen, dass, bei der Reaction des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums auf den Chlorkohlenstoff C_4 Cl_{12}, 4 Atome Chlor 4 Atome Schwefel austreiben, welche niederfallen oder sich in dem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium auflösen, wenn es im Ueberschusse vorhanden ist. Die 4 Atome Schwefelwasserstoff, die mit dem Schwefelkalium verbunden waren, entwickeln sich, und der Chlorkohlenstoff C_4 Cl_{12} wird auf den Chlorkohlenstoff C_4 Cl_8 reducirt.

Das Schwefelkalium äussert also auf den Chlorkohlenstoff C_4 Cl_{12} dieselbe Wirkung, wie das Kali auf die Producte, welche ihm in der Reihe des Doppeltkohlenwasserstoffes vorangehen.

Es ist noch zu bemerken, dass das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium keine Wirkung auf die chlorhaltigen Chlorwasserstoffätherarten äussert, welche dem Kohlenstoffsesquichlorür vorangehen. Man kann sie mit einer weingeistigen Auflösung des Schwefelwasserstoff-Schwefelkaliums destilliren, ohne dass sie die geringste Veränderung erleiden.

Diese Reaction des gesättigten schwefelwasserstoffsauren Kali's auf den Chlorkohlenstoff C_4 Cl_{12} ist auch noch in anderer Hinsicht merkwürdig; denn sie giebt uns ein leichtes und schnelles Mittel an die Hand, den Chlorkohlenstoff C_4 Cl_8 zu bereiten. Das Verfahren Faraday's, welches darin besteht, dass der Chlorkohlenstoff C_4 Cl_{12} durch Hitze zersetzt wird, giebt niemals ein reines Product. Denn es lässt sich durchaus nicht vermeiden, dass dieses Chlorür, welches sich in einer Atmosphäre von Chlor entwickelt, sich nicht von Neuem in den kälteren Theilen des Apparates mit einer gewissen Menge Chlor verbindet und eine gewisse Menge von Perchlorür wieder erzeugt. Auch gelang es mir bei meinen ersten Untersuchungen über diesen Körper (*Annales de Chimie et de Phys.*

Digitized by Google

B. LXX. S. 104) nicht, ihn rein zu erhalten, ungeachtet ich ihn vielmals destillirte.

Der Chlorkohlenstoff C_4 Cl_8 hat bei 20° eine Dichtigkeit von 1,619. Er siedet bei 122°.

Einfachschwefelkalium zersetzt das Kohlenstoffperchlorür auf eine ganz ähnliche Weise, man darf aber von diesem Reagens nur die völlig angemessene Menge anwenden. Wendet man das Einfachschwefelkalium im Ueberschuss an und steigert die Temperatur, so erhält man eine sehr complicirte Reaction, welche neue Producte giebt.

Die Bereitung des Chlorkohlenstoffes C_4 Cl_{12} ist weit bequemer und weniger kostspielig aus Chlorwasserstoffäther als aus Doppeltkohlenwasserstoff. In der That ist die Bereitung des ölbildenden Gases immer eine sehr schwer auszuführende Operation. Das Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure, welches man dazu anwendet, bläht sich sehr auf; daher muss man in einer sehr geräumigen Retorte arbeiten und hat oft Mühe, sich der Operation zu bemeistern. Sodann entwickelt sich das ölbildende Gas, mit einer grossen Menge von Kohlensäure und schwefliger Säure gemengt, welche man nur durch eine grosse Menge Kalilauge entfernen kann.

Die Bereitung des Chlorwasserstoffäthers geschieht dagegen auf die einfachste und bequemste Weise, indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Alkohol und Chlorwasserstoffsäure erhitzt, und um das Gas zu reinigen, braucht man dasselbe zuerst nur durch eine Wasser enthaltende Waschflasche, nachher durch eine concentrirte Schwefelsäure enthaltende Flasche gehen zu lassen.

Die Operation ist übrigens äusserst leicht zu leiten; man kann sie so geschwind und langsam, als man will, vor sich gehen lassen, indem man das Feuer unter dem Gemenge von Alkohol und Chlorwasserstoffsäure regulirt. Ich will blos bemerken, dass der Versuch mit Chlorwasserstoffäther nur dann gehörig gelingt, wenn der Apparat in's Sonnenlicht gesetzt wird, und dass er folglich nicht im Winter vorgenommen werden kann, während er mit ölbildendem Gase zu jeder Zeit gelingt.

Wiederholt man kurz das Vorhergehende, so sieht man, dass das Chlor, bei seiner Wirkung auf den Chlorwasserstoff-

Digitized by Google

äther, ihm Wasserstoff entzieht, welcher sich mit Chlor verbindet, um Chlorwasserstoffsäure zu bilden, und die entzogene Menge von Wasserstoff durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt. Der Chlorwasserstoffäther kann daher seinen ganzen Wasserstoff verlieren und sich in den Chlorkohlenstoff $C_4\ Cl_{12}$ umwandeln. Man kann aber alle intermediären Producte isoliren und folgende Reihe erhalten: *)

Chlorwasserstoffäther		$C_4\ H_{10}\ Cl_2$
—	einfachchlorhaltiger	$C_4\ H_8\ Cl_4$
—	zweifachchlorhaltiger	$C_4\ H_6\ Cl_6$
—	dreifachchlorhaltiger	$C_4\ H_4\ Cl_8$
—	vierfachchlorhaltiger	$C_4\ H_2\ Cl_{10}$
—	überchlörhaltiger	$C_4\ Cl_{12}$.

Jeder Körper stellt 4 Vol. Dampf dar.

Diese Reihe ist ganz verschieden von der, welche die Wirkung des Chlors auf das ölbildende Gas giebt, welche folgende ist:

Oelbildendes Gas		$C_4\ H_8$
1stes Product, holländische Flüssigkeit		$C_4\ H_6\ Cl_2 + H_2\ Cl_2$
2tes	—	$C_4\ H_4\ Cl^4 + H_2\ Cl_2$
3tes	—	$C^4\ H_2\ Cl_6 + H_2\ Cl_2$
4tes	Kohlenstoffsesquichlorür von Faraday	$C_4\ Cl_{12}$.

Es ist aber merkwürdig, dass alle Körper der Reihe des Doppeltkohlenwasserstoffes isomerisch sind mit den entsprechenden Körpern der Reihe des Chlorwasserstoffäthers. Die Isomerie ist hier vollständig; denn nicht allein die Elementarzusammensetzung ist dieselbe, sondern auch die Dichtigkeiten des Dampfes sind identisch. Blos die Anordnung der Atome ist verschieden und die chemischen Reactionen thun den Unterschied klar dar.

Zweiter Theil.

Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes.

Der Chlorwasserstoffäther des Holzgsistes wird schwerer vom

*) Man kann sich leicht überzeugen, dass der Chlorwasserstoffäther $C_4\ H_{10}\ Cl_2$, ehe er sich in den Chlorkohlenstoff $C_4\ Cl_{12}$ umwandelt, nach und nach in diese intermediären Producte übergeht. Auch wenn man diese Producte nicht isolirt, ist die Operation äusserst langwierig und mühsam. Man braucht blos die Flüssigkeit $C_4\ H_8\ Cl_4$ der Wirkung des Chlors zu unterwerfen und das Product von Zeit zu

Digitized by Google

Chlor angegriffen als der Chlorwasserstoffäther des Alkohols. Unter dem Einflusse des zerstreuten Lichtes findet durchaus keine Wirkung statt. Im Sonnenlichte erfolgt sie bald; da aber die daraus entstehenden Producte weit flüchtiger sind als die, welche der Chlorwasserstoffäther des Alkohols giebt, so bedarf es besonderer Vorkehrungen, um dieselben zu verdichten, weil ausserdem das Ganze entweicht. Ich bediente mich desselben Apparates, den ich bei den Versuchen mit dem Chlorwasserstoffäther des Alkohols gebraucht hatte, blos mit Ausnahme der Flasche mit drei Tubulaturen, welche den Zweck hat, den grössten Theil des Productes zu verdichten, indem die Gase in einen durch ein Frostgemenge kalt gehaltenen Kolben geleitet wurden. In diesem Kolben verdichtete sich der reinste Theil des Productes. In den beiden Flaschen findet man immer eine beträchtliche Menge noch chlorhaltigeres Product, dessen Bildung zu verhindern mir nur bei den Versuchen mit dem Chlorwasserstoffäther des Alkohols möglich war.*)

Die in dem kalt gehaltenen Kolben gesammelte Flüssigkeit zeigt folgende Charaktere: Sie ist sehr flüchtig, siedet bei 30,5° hat einen sehr starken Geruch, ähnlich dem der holländischen Flüssigkeit. Ihre Dichtigkeit war bei 18° gleich 1,344.

Die Analyse gab mir folgende Resultate:

I. 0,743 gaben 0,373 Kohlensäure; das Wasser ging verloren.
II. 0,892 gaben 0,195 Wasser und 0,446 Kohlensäure.
0,516, durch gebrannten Kalk zersetzt, gaben 1,745 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich:	I.	II.
Wasserstoff	„	2,43
Kohlenstoff	13,89	13,80
Chlor	„	83,43.

Zeit zu analysiren. Bei allen diesen Analysen findet man, dass die Atomenmenge des Kohlenstoffes sich zur Summe des Wasserstoffes und Chlors wie 4 zu 12 verhält.

*) Ich sah zuweilen bei diesem Versuche Krystalle des Chlorkohlenstoffes $C_4 Cl_{12}$ an den Wänden des Ballons sich bilden. Dieses Product scheint mir zufällig und entsteht wahrscheinlich aus einer geringen Menge dem käuflichen Holzgeiste vielleicht aus Betrug beigemengten Alkohols. In dieser Meinung wurde ich dadurch bestärkt, dass ich eine beträchtliche Menge dieses Chlorürs von englischem Holzgeiste erhielt, während der aus der Fabrik von Mollerat mir nur Spuren davon gab.

Digitized by Google

Diess giebt die Formel:

4 Atome	Wasserstoff	25,0	2,35
2 —	Kohlenstoff	152,9	14,38
4 —	Chlor	885,2	83,27
		1063,1	100,00.

Die Menge des durch die Analysen gefundenen Kohlenstoffes ist etwas gering; diess hängt aber von der grossen Flüchtigkeit der Substanz ab. Da man genöthigt ist, die die Flüssigkeit enthaltenden Kügelchen offen in die Verbrennungsröhre hineinzubringen, so ist es unmöglich, zu verhindern, dass eine geringe Portion durch Verflüchtigung entweicht, ehe das Kupferoxyd die zur Bewirkung des Verbrennens erforderliche Temperatur erreicht. Um diesen Nachtheil zu vermeiden, stellte ich eine neue Analyse an, indem ich das gewöhnliche Verfahren änderte. Die zu analysirende Flüssigkeit war in einem Kügelchen enthalten, welches in zwei verschlossene Spitzen auslief. Durch eine dieser Spitzen stand das Kügelchen vermittelst einer Cautchukröhre mit der Verbrennungsröhre in Verbindung. Als das Kupferoxyd bis zum Rothglühen erhitzt war, wurde die Spitze des mit der Verbrennungsröhre in Verbindung stehenden Kügelchens abgebrochen, worauf die Flüssigkeit sogleich überzudestilliren anfing; die Operation wurde durch eine dem Kügelchen nahe gebrachte Kohle geleitet.

0,922 dieser Substanz gaben 0,198 Wasser und 0,482 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	2,39
Kohlenstoff	14,44.

Ein zur Bestimmung der Dichtigkeit ihres Dampfes angestellter Versuch gab mir folgende Resultate:

Gewicht der Flüssigkeit	0,496 Gr.
Volumen des Dampfes	159 Cubikcent.
Temperatur des Dampfes	66,7°
Barometerstand	765 Millimeter.
Gestiegenes Quecksilber	13.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre Dampf	3,917 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	3,012.

Digitized by Google

Die Rechnung giebt:

2 Vol. Kohlenstoff	1,68558
4 — Wasserstoff	0,27520
4 Chlor	9,76132
	11,72210

Berechnete Dichtigkeit $\frac{11,72210}{4} = 2,94.$

Die mit einer weingeistigen Kaliauflösung behandelte Flüssigkeit gab nur einen sehr geringen Niederschlag von Chlorkalium und destillirte fast ganz ohne alle Veränderung über.

Das Chlor äussert daher auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes eine Wirkung, ähnlich der auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols. Zwei Atome Wasserstoff werden entzogen, durch zwei Atome Chlor ersetzt, und es entsteht daraus eine Substanz $C_2 H_4 Cl_4$, welche ich einfachchlorhaltigen Chlorwasserstoffäther nennen will, und die einer unbekannten oxydirten Verbindung $C_2 H_4 O_2$ entspricht, die das Aldehyd der Methylenreihe sein würde.

Die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Methylens beschränkt sich nicht darauf, diese beiden Atome Wasserstoff zu substituiren, vielmehr wird die Flüssigkeit $C_2 H_4 Cl_4$ selbst lebhaft vom Chlor angegriffen und giebt zwei sehr merkwürdige Producte, mit denen wir uns jetzt beschäftigen wollen.

Zweites Product der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes.

Doppeltchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Dieses Product erhält man zugleich mit dem vorigen bei der Wirkung des Chlors auf das chlorwasserstoffsaure Methylen, und es verdichtet sich in den ersten Flaschen, weil es weit weniger flüchtig ist als der einfachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther. Man kann selbst den Versuch dergestalt einrichten, dass man fast nur dieses zweite Product erhält. Man braucht blos den Chlorstrom etwas zu beschleunigen und die Recipienten nicht sehr abzukühlen. Auf diese Weise bildet sich der einfachchlorhaltige Chlorwasserstoffäther nur in geringer Menge und wird von den Gasen fast ganz mit fortgerissen.

Digitized by Google

Wenn man die Flüssigkeit der Destillation unterwirft und die ersten sich entwickelnden Portionen bei Seite setzt, so erhält man eine Substanz, die bei einer constanten Temperatur von 61° siedet und einen Geruch von sich giebt, ähnlich dem aller vorigen Producte. Ihre Dichtigkeit bei einer Temperatur von 17° betrug 1,491.

I. 1,078 gaben 0,090 Wasser und 0,397 Kohlensäure.
II. 0,950 gaben 0,078 Wasser und 0,348 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Kohlenstoff	0,93	0,91
Wasserstoff	10,18	10,13.

Ein Versuch zur Bestimmung der Dichtigkeit ihres Dampfes gab folgende Resultate:

Gewicht der Flüssigkeit	0,770 Gr.
Temperatur des Dampfes	80,4°
Volumen des Dampfes	182 Cubikcent.
Barometerstand	757 Millimeter
Gestiegenes Quecksilber	0

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre Dampf	5,496
Dichtigkeit des Dampfes	4,230.

Die Formel, auf die die vorhergehenden Versuche leiten, ist folgende:

2 Atome Wasserstoff	12,5	0,84
2 — Kohlenstoff	152,9	10,24
6 — Chlor	1327,8	88,92
	1493,2	100,00
2 Vol. Wasserstoff	0,13760	
2 — Kohlenstoff	1,68558	
6 — Chlor	14,64198	
	16,46516	

$$\text{Dichtigkeit} \quad \frac{16,46516}{4} = 4,116.$$

Nun ist aber diese Formel genau die des Chloroforms. Wenn man ferner bemerkt, dass das Chloroform nach Liebig bei 60,8° siedet und dass seine Dichtigkeit bei einer Temperatur von 18° 1,480 beträgt, während der doppeltchlorhaltige Chlorwasserstoffäther bei 17° eine Dichtigkeit von 1,491 hat

Digitized by Google

und bei 61° siedet, so kann man hinsichtlich der Identität dieser beiden Substanzen keinen Zweifel mehr hegen.

Das Chloroform gehört daher zur Methylenreihe und entsteht aus dem Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes auf eine sehr einfache Weise durch Substitution von 4 Atomen Chlor an die Stelle von 4 Atomen Wasserstoff.

Bekanntlich wird das Chloroform $C_2 H_2 Cl_6$ durch längere Wirkung des Kali's in Ameisensäure $C_2 H_2 O_3$ umgewandelt, indem die 6 Atome Chlor durch ihr Aequivalent Sauerstoff ersetzt werden.

Lässt man den Dampf von Chloroform in eine erwärmte Röhre gehen, so zersetzt er sich, es entwickelt sich ein Gemenge von Chlor und Chlorwasserstoffsäure, es setzt sich Kohle ab und man findet nach dem Versuche in dem vordern Theile der Röhre und in dem Recipienten kleine nadelförmige Krystalle des Chlorkohlenstoffes von Julin.

Drittes Product der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes.
Ueberchlorhaltiger Chlorwasserstoffäther.

Das Chlor greift auch das Chloroform an und entzieht ihm Wasserstoff. Jedoch erfolgt die Reaction selbst im Sonnenlichte ziemlich schwierig. Die angemessenste Verfahrungsart ist, das Chloroform in eine mit ihrem Recipienten verbundene Tubulatretorte zu bringen und durch den Tubulus in die Flüssigkeit einen Chlorstrom zu leiten. Die Retorte wird mit einigen Kohlen erhitzt, um die Reaction zu erleichtern, und die Flüssigkeit in dem Chlorstrome mehrere Male nach einander destillirt, bis keine Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure mehr erfolgt. Uebrigens ist es angemessen, den Apparat in's Sonnenlicht zu bringen. Die Flüssigkeit wird hierauf mit Quecksilber geschüttelt, um ihr das aufgelöste Chlor zu entziehen, nachher destillirt.

Das neue Product hat nicht mehr den angenehmen Geruch der vorigen. Sein Geruch nähert sich mehr dem des Kohlenstoffsesquichlorürs von Faraday. Seine Dichtigkeit betrug 1,599. Es siedet bei 78°.

I. 1,131 gaben 0,005 Wasser und 0,319 Kohlensäure.

II. 0,887 gaben 0,004 Wasser und 0,252 Kohlensäure.

Digitized by Google

Die geringe Menge Wasser gehört offenbar nicht zur Substanz.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Kohlenstoff	7,80	7,86.

Es ist daher ein neuer Chlorkohlenstoff, dessen Formel folgende ist:

2 Atome Kohlenstoff	152,88	7,95
8 — Chlor	1770,56	92,05
	1923,44	100,00.

Es wurden zwei Versuche angestellt zur Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes; der eine nach der Methode von Gay-Lussac, der andere nach Dumas's Verfahren. Sie gaben folgende Resultate:

I. Gewicht der Flüssigkeit 0,596 Gr.
Volumen des Dampfes 128 Cubikcent.
Temperatur des Dampfes 110,1°
Barometerstand 761 Millimeter.
Gestiegenes Quecksilber ,33.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre Dampf 6,812 Gr.
Dichtigkeit 5,245.

II. Ueberschuss des Gewichtes des Dampfes 1,167 Gr.
Temperatur 17°
Barometerstand 761 Millimeter
Rauminhalt des Ballons 294 Cubikcent.
Zurückbleibende Luft 0
Temperatur des Dampfes 100°.

Hieraus ergiebt sich:

Gewicht des Litre 7,040 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes 5,415.

Die Rechnung giebt:

2 Vol. Kohlenstoff	1,68558
8 — Chlor	19,52264
	21,20822

$$\text{Dichtigkeit} = \frac{21{,}20822}{4} = 5{,}302.$$

Der Chlorkohlenstoff $C_2\ Cl_8$ destillirt mit einer Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium ohne alle Veränderung über. Er verwandelt sich in diesem Falle nicht, wie der ihm

Digitized by Google

analoge Körper $C_4 Cl_{12}$ in der Alkoholreihe in ein dem Methylen $C_2 H_4$ entsprechendes Chlorür $C_2 Cl_4$ um.

Der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ erleidet durch die Wirkung der Hitze eine merkwürdige Zersetzung, wodurch er einen Theil seines Chlors verliert und mehrere Chlorkohlenstoffe erzeugt, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur, bei der die Zersetzung stattfand, verchieden ist.

Wenn die Röhre, durch welche der Dampf des Chlorkohlerstoffes $C_2 Cl_8$ geht, bis zum lebhaften Rothglühen erhitzt ist, so erhält man hauptsächlich den Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_8$. In der That wurde, nachdem eine gewisse Menge des Chlorkohlenstoffes $C_2 Cl_8$ durch eine mit Glasstücken angefüllte und bis zum Rothglühen erhitzte Röhre dreimal nach einander geleitet worden war, die erhaltene Flüssigkeit über Quecksilber destillirt, um das aufgelöste Chlor abzuscheiden, und zeigte folgende Zusammensetzung:

1,012 gaben 0,518 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Kohlenstoff 14,15.

Ein Versuch zur Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes nach dem Verfahren von Gay-Lussac gab die Zahl 5,58 als seine Dichtigkeit.

Die vorhergehenden Zahlen nähern sich allzusehr denen, die dem Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_8$ zukommen, um daran zweifeln zu können, dass die analysirte Substanz nicht schon gebildet sei.

Ist die Temperatur der Röhre höher, so erhält man kleine seidenartige Krystalle des Chlorkohlenstoffes von Julin CCl.

Indem ich die Röhre bei Dunkelrothglühhitze erhielt, glaubte ich zu bemerken, dass der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ sich in den Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_6$, welcher mit Faraday's Kohlenstoffperchlorür isomerisch ist, aber eine halb so grosse, 4,082 betragende Dichtigkeit des Dampfes besitzt, umwandle. Unglücklicher Weise wurde der Versuch mit einer zu geringen Substanz angestellt, als dass ich die Reaction hätte hinreichend studiren können, und die zu weit vorgerückte Jahreszeit gestattete nicht, mir eine neue Menge Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ zu verschaffen, dessen Bereitung ein starkes Sonnenlicht erfordert.

Digitized by Google

Das Chlor giebt mit dem Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes Substanzen, analog denen, welche es mit dem Chlorwasserstoffäther des Alkohols erzeugt. Es entzieht allmählig den Wasserstoff, den es durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt. Diess giebt folgende Reihe von abgeleiteten Producten:

Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes	$C_2 H_6 Cl_2$
— einfachchlorhaltiger	$C_2 H_4 Cl_4$
— doppeltchlorhaltiger (Chloroform)	$C_2 H_2 Cl_6$
— überchlorhaltiger	$C_2 Cl_8$.

Diese Producte geben bei der Behandlung mit einer weingeistigen Kaliauflösung keine Chlorwasserstoffsäure. Bei einem lange fortgesetzten Sieden mit starkem Alkohol werden sie verändert. In diesem Falle aber erleiden sie eine völlige Zersetzung, indem der Sauerstoff des Kali's die Stelle des Chlors einnimmt, welches mit dem Kalium in Verbindung getreten ist. Diess geschieht vorzüglich mit dem Chloroform, welches sich in diesem Falle in Ameisensäure umwandelt.

(Schluss folgt.)

XXXV.

Ueber ätherisches Senföl.

Von

C. LOEWIG und S. WEIDMANN.

Im *18. Bd. S. 127 dieses Journals* haben wir mitgetheilt, dass das ätherische Senföl sauerstofffrei sei und dass der in demselben vorkommende Schwefel durch Salpetersäure nicht vollständig in Schwefelsäure verwandelt werden könne. Das vollständig gereinigte Senföl gab bei der Elementaranalyse folgende Resultate.

1) 0,661 Gr. gaben beim Verbrennen mit einem Gemenge von Salpeter und kohlensaurem Baryt 1,468 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,2836 oder 30,65 % Schwefel.

2) 0,671 Gr. gaben 1,560 schwefelsauren Baryt = 0,2152 = 32,07 % Schwefel.

3) 0,512 Gr. gaben 1,212 schwefelsauren Baryt = 0,1672 = 32,66 % Schwefel.

Digitized by Google

4) 0,336 Gr. gaben:

0,599 Kohlensäure = 0,1656 Kohlenstoff

0,158 Wasser = 0,0175 Wasserstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	49,29
Wasserstoff	5,21.

Dumas und Pelouze fanden in dem Senföl 14,45 % Stickstoff. Demnach enthalten 100 Theile Senföl:

		Berechnet.	Gefunden.		
2 At. Stickstoff	177,04	14,12	14,45		
8 At. Kohlenstoff	611,48	48,81	49,29		
10 At. Wasserstoff	62,39	4,98	5,21		
2 At. Schwefel	402,33	32,09	32,07	32,66	30,65.
	1253,24	100,00.			

Es war unsere Absicht, das Senföl einer ausführlichen chemischen Untersuchung zu unterwerfen und namentlich die Producte zu untersuchen, welche durch Einwirkung der Salpetersäure auf dasselbe gebildet werden. Da aber, während der Zeit, als wir in der eben citirten Notiz die Zusammensetzung des Senföls mittheilten, mehrere der ausgezeichnetsten französischen Chemiker dasselbe zum Gegenstande ihrer Untersuchung gemacht und bereits in den letzten Heften der *Compt. rend.* von ihren begonnenen Untersuchungen gesprochen haben, und zu erwarten steht, dass sie auch die Einwirkung der Salpetersäure in den Kreis ihrer Untersuchungen ziehen werden, so finden wir uns veranlasst, den Gegenstand vorläufig nicht weiter zu verfolgen, dagegen aber dasjenige mitzutheilen, was wir bis jetzt gefunden haben.

Verhalten des Senfölammoniaks zum salpetersauren Silberoxyd.

Aschoff hat im *4ten Bande S. 320 dieses Journals* eine Verbindung beschrieben, welche erhalten wird, wenn Senfölammoniak mit salpetersaurem Silberoxyd zusammengebracht wird. Nach Aschoff soll diese Verbindung, mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, Salpetersäure und Senföl liefern. Wie bekannt, sind alle Verhältnisse des Senfölammoniaks von der Art, dass nicht wohl Senföl und Ammoniak in der Verbindung

Digitized by Google

angenommen werden können; die meisten Chemiker nehmen daher an, dass bei der Einwirkung des Senföls auf Ammoniak eine Umsetzung der Bestandtheile stattfindet. Würde jedoch in der That aus der genannten Verbindung Senföl abgeschieden werden, so könnte diess Verhalten dafür sprechen, dass das Senföl in seiner Verbindung mit Ammoniak noch als solches enthalten sei.

Wird salpetersaures Silberoxyd zu einer concentrirten Lösung von Senfölammoniak gesetzt, so entsteht ein weisser, voluminöser, krystallinischer Niederschlag. Ist die Auflösung sehr verdünnt, so entsteht der Niederschlag entweder gar nicht, oder erst nach längerer Zeit. Mehrere Male mit Wasser ausgewaschen und im Wasserbade getrocknet, besitzt er eine grünlichweisse Farbe; nur die Stellen, welche längere Zeit dem Lichte ausgesetzt waren, sind dunkler gefärbt. Im getrockneten Zustande wird er vom Lichte nur unbedeutend verändert. In lauwarmem Wasser ist diese Verbindung unverändert löslich und kann durch Abkühlen wieder erhalten werden. Heisses und besonders kochendes Wasser bewirkt eine Zersetzung; es scheidet sich Schwefelsilber aus, während eine neue Verbindung gebildet wird, welche wir bis jetzt noch nicht untersucht haben.

Wird die in Wasser vertheilte Verbindung durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt, so enthält die vom Schwefelsilber getrennte Flüssigkeit Salpetersäure und Senfölammoniak aufgelöst. Wird die saure Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron gesättigt und dann abgedampft, so bleibt ein salzartiger Rückstand, aus welchem Aether unverändertes Senfölammoniak auszieht. Wird jedoch die saure Flüssigkeit ohne vorhergegangene Neutralisation abgedampft, so bleibt eine gelbliche, zerfliessliche Masse zurück, welche durch zersetzende Wirkung der Salpetersäure auf das Senfölammoniak entstanden ist.

Die Analyse der Silberverbindung gab folgende Resultate:

1) 0,397 Gr. Substanz gaben:

0,238 Kohlensäure = 0,0658 Kohlenstoff

0,095 Wasser = 0,0106 Wasserstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	16,57
Wasserstoff	2,67.

Digitized by Google

2) 0,356 Gr. Substanz gaben:

0,210 Kohlensäure = 0,0581 Kohlenstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 16,32.

3) Eine nicht gewogene Menge der Verbindung lieferte:

117,2 C. C. Kohlensäure und

46,4 C. C. Stickstoffgas.

Demnach enthalten 100 Theile:

Stickstoff 15,19.

4) 0,1336 Gr., mit kohlensaurem Kali und Salpeter in einem Tiegel verpufft, gaben:

0,160 Chlorsilber = 0,1205 = 35,86 % Silber.

0,250 schwefelsauren Baryt = 0,0345 = 10,27 % Schwefel.

5) 0,272 Gr., mit kohlensaurem Baryt und Salpeter in einer Verbrennungsröhre behandelt, gaben:

0,132 Chlorsilber = 0,995 = 36,58 % Silber.

0,229 schwefelsauren Baryt = 0,0316 = 11,62 % Schwefel.

100 Theile dieser Verbindung enthalten demnach:

	1.	2.
Stickstoff	15,19	
Kohlenstoff	16,57	16,32
Wasserstoff	2,67	
Sauerstoff	17,37	
Schwefel	11,62	10,27
Silber	36,58	35,86.

Diess entspricht:

	Berechnet.
6 At. Stickstoff	15,33
8 At. Kohlenstoff	17,25
16 At. Wasserstoff	2,82
6 At. Sauerstoff	16,91
2 At. Schwefel	11,32
1 At. Silber	36,35.

Aus diesen Untersuchungen geht demnach hervor, dass die Verbindung aus 1 At. salpetersaurem Silberoxyd und 1 At. Senfölammoniak zusammengesetzt ist. Ihre Formel ist $(Ag\ O + N_2\ O_5) + N_4\ C_8\ H_{16}\ S_2$.

Verhalten des Senföls zur Salpetersäure.

Wird Senföl mit einer mässig starken Salpetersäure zusam-

Digitized by Google

mengebracht, so tritt nach einiger Zeit eine starke Erwärmung ein; es beginnt eine lebhafte Entwickelung von salpetriger Säure und von Stickstoffoxydgas, so dass der Apparat abgekühlt werden muss. Bei der ersten Einwirkung färbt sich das Oel hellgrün, später wird es rothgelb und dick, und wenn die Einwirkung längere Zeit gedauert hat, so verschwindet dasselbe gänzlich.

Ueber einer gelblichen Flüssigkeit schwimmt eine schwefelgelbe, poröse, harzige Substanz. Bei fortdauernder Einwirkung der Säure, unter Mitwirkung der Wärme, verschwindet zuletzt auch diese harzige Masse, und es bleibt blos eine gelbe Auflösung zurück.

Untersuchung des gelben Harzes.

Um diesen Stoff zu erhalten, muss die Einwirkung der Salpetersäure unterbrochen werden, so wie das Oel vollständig verschwunden ist. Die poröse Masse wird von der Flüssigkeit getrennt und mit Wasser gewaschen. Im Wasserbade schmilzt sie anfangs zu einer dunkelgelben Masse; nach und nach aber wird sie fest und ist dann nach dem Erkalten ganz spröde. In Wasser und Weingeist ist sie ganz unlöslich und nur schwierig löslich in Aether. In höherer Temperatur schmilzt sie und zersetzt sich zuletzt.

Verdünntes Kali, Ammoniak und Baryt zersetzen diese Verbindung; ein Theil löst sich in den Basen mit rothgelber Farbe auf. Säuren schlagen aus dieser Auflösung gelbe Flokken nieder. Der Rückstand wird von den Basen nicht mehr angegriffen, ausgenommen von concentrirter Kalilauge, welche denselben bei längerem Kochen ebenfalls löst.

Die Analyse dieses Harzes gab folgende Resultate:

1) 0,215 Gr. gaben:

0,285 Kohlensäure = 0,0788 Kohlenstoff
0,060 Wasser = 0,0067 Wasserstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	36,65
Wasserstoff	3,12.

2) Eine nicht gewogene Menge gab:

310 C. C. Kohlensäure und
86 C. C. Stickstoffgas.

Digitized by Google

100 Theile enthalten demnach 23,56 % Stickstoff.

3) 0,111 Gr., mit kohlensaurem Baryt und Salpeter in der Verbrennungsröhre behandelt, gaben:

0,129 schwefelsauren Baryt = 0,178 = 16,04 % Schwefel.

Demnach enthalten 100 Theile Harz:

Stickstoff	23,56
Kohlenstoff	36,65
Wasserstoff	3,12
Sauerstoff	20,63
Schwefel	16,04
	100,00.

Hieraus ergeben sich folgende Atomverhältnisse:

4 At. Stickstoff	22,45
8 At. Kohlenstoff	37,07
8 At. Wasserstoff	3,02
$3\frac{2}{3}$ At. Sauerstoff	21,21
$1\frac{1}{3}$ At. Schwefel	16,25
	100,00.

Nun ist $N_4\ C_8\ H_8\ O3\frac{2}{3}\ S1\frac{1}{3} = N_2\ C_8\ H_8 \begin{cases} S1\frac{1}{3} \\ O3\frac{2}{3} \end{cases} + N_2\ O_8$

$= N_4\ C_8\ H_8 \begin{cases} S1\frac{1}{3} \\ O3\frac{2}{3}. \end{cases}$

Werden nun diese Formeln mit der Formel des Senföls verglichen, so lässt sich annehmen, dass bei der ersten Einwirkung der Salpetersäure $\frac{2}{3}$ At. Schwefel in Schwefelsäure verwandelt und durch $\frac{2}{3}$ At. Sauerstoff ersetzt werde. Zugleich wird 1 At. Wasser gebildet und die neue Verbindung bleibt mit 1 At. salpetriger Säure vereinigt.

Wird nun das Senföl, analog dem Zweifach-Schwefeläthyl, als eine Verbindung von 2 At. Schwefel mit einem ternären Radicale betrachtet, so kommt die Zersetzung desselben und die Bildung des Harzes mit der Zersetzung des Schwefeläthyls und der Bildung der Sulfäthylschwefelsäure in gewisser Beziehung überein. Bei der Bildung der Sulfäthylschwefelsäure wird nämlich 1 At. Schwefel bei der Oxydation durch 1 At. Sauerstoff ersetzt. Aus $(C_4\ H_{10}) + S_2$ wird $C_4\ H_{10} \begin{cases} S \\ O \end{cases}$; und diese Verbindung bleibt mit 1 At. Schwefelsäure verbunden. Bei der Bildung des Harzes aus dem Senföl tritt an die Stelle

Digitized by Google

des Schwefels ebenfalls eine äquivalente Menge Sauerstoff; nur wird zugleich noch 1 Atom Wasserstoff des Radicals oxydirt. Aus $(N_2\ C_8\ H_{10}) + S_2$ wird $(N_2\ C_8\ H_8)\ \begin{cases} S 1\frac{1}{3} \\ O \frac{2}{3} \end{cases}$, und diese Verbindung vereinigt sich mit 1 At. salpetriger Säure.

Sulfäthylschwefelsäure $(C_4 H_{10}) \begin{cases} S \\ O \end{cases} + S O_3$.

Harz des Senföls $(N_2 C_8 H_8) \begin{cases} S 1\frac{1}{3} \\ O \frac{2}{3} \end{cases} + N_2\ O_3$.

Untersuchung der gelben Auflösung.

Wird die gelbe Flüssigkeit, welche zurückbleibt, wenn das Senföl vollständig durch Salpetersäure oxydirt wird, im Wasserbade verdampft, so bleibt eine gelbe ölige Flüssigkeit zurück, welche beim Erkalten eine grosse Menge Kleesäure absetzt, welche mit einer sauren Flüssigkeit, bestehend aus Schwefelsäure und einer neuen Säure, umgeben ist. Diese neue Säure bildet sich nur in geringer Menge und sie scheint durch Salpetersäure nach und nach in Kleesäure verwandelt zu werden. Man darf daher bei ihrer Bereitung keinen grossen Ueberschuss von Salpetersäure anwenden. Um sie rein zu erhalten, wird die saure Flüssigkeit, welche nach Entfernung der Salpetersäure zurückbleibt, von der Kleesäure abgegossen, die letztere mehrere Male mit reinem kalten Wasser abgewaschen und mit kohlensaurem Baryt gesättigt. Die vom schwefelsauren und kleesauren Baryt getrennte Flüssigkeit enthält das Barytsalz dieser neuen Säure. Um sie daraus abzuscheiden, wird der Baryt vorsichtig durch Schwefelsäure ausgefällt und die vom schwefelsauren Baryt getrennte Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdunstet.

Wird die Auflösung dieser Säure so weit abgedampft, dass eine ölige Flüssigkeit zurückbleibt, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer gelben wachsähnlichen Masse, welche leicht schmilzt und sich mit gelber Farbe wieder vollständig in Wasser löst. Wird das Abdampfen aber weiter fortgesetzt, so bleibt eine gelbe im Wasserbade nicht mehr schmelzbare Masse zurück, welche sich in Wasser nicht mehr vollständig auflöst, sondern einen, jedoch nur unbedeutenden, Rückstand hinterlässt.

In Aether und Weingeist ist die Säure unlöslich. Ihre wässerige Auflösung reagirt stark sauer. Kali giebt mit derselben eine gelbe Lösung. Ist Ueberschuss von Kali vor-

Digitized by Google

handen und wird die Lösung längere Zeit gekocht, so entwikkelt sich Ammoniak. Das Barytsalz kann nicht krystallisirt erhalten werden, und es bleibt, wenn seine wässerige Lösung auf dem Wasserbade verdunstet wird, als eine rothgelbe, glänzende, spröde Masse zurück, welche beim Reiben ein gelbes Pulver liefert. In Wasser ist es mit gelber Farbe löslich, hingegen unlöslich in Weingeist und Aether. Lässt man es längere Zeit im Wasserbade, so bleiben beim Auflösen einige Spuren eines rothen Pulvers zurück. In einer höheren Temperatur zersetzt es sich, und die Zersetzung pflanzt sich von dem Puncte aus, bei dem sie beginnt, plötzlich durch die ganze Masse hindurch fort; dabei rollt sich das Salz zusammen wie Papier, welches in Salpeterlösung getaucht war.

Die Analyse dieses Salzes gab folgende Resultate:

1) 0,281 Gr. gaben 0,168 schwefelsauren Baryt = 0,1103 = 39,25 % Baryt.

2) 0,248 Gr., mit kohlensaurem Kali und Salpeter in einem Tiegel verpufft, gaben:

a) 0,049 schwefelsauren Baryt = 0,0068 = 2,74 % Schwefel. Der so erhaltene schwefelsaure Baryt ist beim Auflösen der geglühten Masse zurückgeblieben, und

b) 0,097 schwefelsauren Baryt, welcher durch Ausfällen mittelst Schwefelsäure aus der Auflösung erhalten wurde.

0,049 + 0,097 = 0,146 schwefelsaurer Baryt = 0,0958 = 38,63 % Baryt.

3) 0,293 Gr. Salz, mit kohlensaurem Kali und Salpeter in einem Tiegel verpufft, gaben:

a) 0,050 schwefelsauren Baryt = 0,0069 = 2,36 % Schwefel.

b) 0,120 schwefelsauren Baryt.

c) 0,50 + 0,120 = 0,170 schwefelsaurer Baryt = 0,1116 = 38,09 % Baryt.

4) 0,0313 Gr., mit kohlensaurem Baryt und Salpeter in einer Verbrennungsröhre behandelt, gaben 0,070 schwefelsauren Baryt = 0,0097 = 3,10 % Schwefel.

5) 0,311 Gr. Salz gaben:

0,205 Kohlensäure = 0,0567 Kohlenstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff 18,23.

6) 0,319 Gr. gaben:

0,212 Kohlensäure = 0,0586 Kohlenstoff,
0,048 Wasser = 0,0053 Wasserstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	18,37
Wasserstoff	1,66.

7) Eine Quantität des Salzes gab:

167 C. C. Kohlensäure,
57 C. C. Stickstoffgas,

in 100 Theilen:

Stickstoff	16,16.

100 Theile dieses Salzes enthalten demnach:

	1.	2.	
Stickstoff	16,16		
Kohlenstoff	18,23	18,37	
Wasserstoff	1,66		
Sauerstoff			
Schwefel	2,74	2,36	3,10
Baryt	39,25	38,63	38,09.

Diess entspricht folgenden Atomen:

	Berechnet.
4 At. Stickstoff	14,51
6 At. Kohlenstoff	18,80
6 At. Wasserstoff	1,53
$5\frac{2}{3}$ At. Sauerstoff	23,22
$\frac{1}{3}$ At. Schwefel	2,75
1 At. Baryt	39,19
	100,00.

Die Menge des gefundenen Kohlenstoffes beträgt über $\frac{1}{2}$ % weniger, als die Formel verlangt. Diess ist jedoch bei stickstoffhaltigen Verbindungen nicht wohl möglich, und namentlich möchte bei einer Verbindung, welche ohne Zweifel Salpetersäure enthält, die Bildung der salpetrigen Säure bei allen Vorsichtsmaassregeln nicht gänzlich zu vermeiden sein. Man sollte daher eher mehr als weniger Kohlenstoff erhalten. Nach den Versuchen 2, 3 und 4 enthält das Salz auf 1 At. Baryt $\frac{1}{3}$ At. Schwefel. Es muss daher angenommen werden, dass 1 Atom Baryt beim Verbrennen $\frac{2}{3}$ Atom Kohlensäure zurückbehält. Demnach halten 39 % Baryt 2,08 % Kohlensäure zurück. Nach den

Digitized by Google

Versuchen 5 und 6 würde demnach das Salz 20,31 und 20,45 % Kohlenstoff enthalten. Wir glauben daher, dass die aufgestellten Atomverhältnisse die richtige Zusammensetzung des Salzes ausdrücken.

Nun ist $N_4\ C_6\ H_6\ O5\frac{7}{3}\ S\frac{1}{3} + BaO = BaO + (N_2\ C_6\ H_6 \begin{cases} O\frac{2}{3} \\ S\frac{1}{3} \end{cases} + N_2\ O_5) = BaO + N_4\ C_6\ H_6 \begin{cases} O5\frac{2}{3} \\ S\frac{1}{3}. \end{cases}$

Die Auflösung des Barytsalzes giebt mit essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag, welcher in kaltem Wasser schwierig, aber leichter in kochendem löslich ist.

Die im Wasserbade getrocknete Bleiverbindung gab bei der Analyse folgendes Resultat:

0,302 Gr. gaben:

0,174 Kohlensäure = 0,0481 Kohlenstoff,

0,045 Wasser = 0,0050 Wasserstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	15,93
Wasserstoff	1,65.

Das Bleisalz besitzt demnach dieselbe Zusammensetzung wie das Barytsalz:

	Berechnet.
4 At. Stickstoff	12,31
6 At. Kohlenstoff	15,95
6 At. Wasserstoff	1,30
$5\frac{2}{3}$ At. Sauerstoff	19,92
$\frac{1}{3}$ At. Schwefel	2,29
1 At. Bleioxyd	48,23
	100,00.

Mit salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxydul giebt das Barytsalz ebenfalls gelbe Niederschläge. Sublimat und Eisenoxydsalze bewirken keine Reaction.

Vergleicht man die Zusammensetzung dieser Säure mit den bereits beschriebenen Harzen, so lässt sich die Bildung dieser Säure leicht erklären. 2 At. Kohlenstoff werden zur Bildung der Kleesäure verwendet, und der Wasserstoff bildet Wasser, welches mit der Kleesäure verbunden bleibt. Aus $N_4\ C_8\ H_8$ wird daher $N_4\ C_6\ H_6$. Ein Atom Schwefel wird in Schwefelsäure und die salpetrige Säure in Salpetersäure verwandelt, welche letztere in der Verbindung zurückbleibt:

Digitized by Google

$$\text{Harz} = N_4 C_8 H_8 \begin{Bmatrix} S1\frac{1}{3} \\ O\frac{2}{3} \end{Bmatrix} + N_2 O_3.$$

$$\text{Säure} = N_4 C_8 H_8 \begin{Bmatrix} S\frac{1}{3} \\ O\frac{2}{3} \end{Bmatrix} + N_2 O_5.$$

Da in diesen Verbindungen das Radical des Senföls nicht mehr enthalten ist, so sind Namen, welche an das Senföl erinnern, eigentlich unpassend. Um aber die Abstammung anzuzeigen, nennen wir das Harz *Nitrosinapylharz* und die Säure *Nitrosinapylsäure.*

Zürich, im Januar 1840.

XXXVI.

Ueber die Bildung des ätherischen Senföles.

Von

BUSSY.

(Compt. rend. Tom. IX, pag. 815.)

Die Untersuchungen, welche bisher über den Samen des Senfes angestellt sind, haben es ausser allen Zweifel gesetzt, dass derselbe kein flüchtiges Oel enthält; man weiss nur, dass das Oel, welchem der Senf seinen Geruch und Geschmack verdankt, sich unter gewissen Bedingungen durch den Einfluss des Wassers bildet. Man weiss aber bisher noch nicht, wovon die Bildung des flüchtigen Oeles abhängt und auf welche Weise sie zu Stande kommt.

Aus meinen Untersuchungen ergiebt sich, dass in dem Mehle des schwarzen Senfes zwei Stoffe vorhanden sind, deren Einwirkung auf einander unter dem Einflusse des Wassers das flüchtige Oel erzeugt; der eine davon ist eine eigenthümliche Säure, welche ich Myrolinsäure nenne, von *μύρον* „flüchtiges Oel," die andere ist eine Substanz, welche die grösste Aehnlichkeit mit dem Pflanzen-Eiweiss besitzt und welche ich Myrosyn nenne, von *μύρον* und *σὺν* „mit." Die Myrolinsäure ist für sich ohne Geruch und ohne Geschmack; sie existirt in dem schwarzen Senfe an Kali gebunden; das myrolinsaure Kali ist ein in Wasser lösliches Salz, vollkommen krys-

Digitized by Google

tallisirbar, geruch- und farblos, von bitterem Geschmack, durch Hitze zersetzbar. Die Myrolinsäure, welche man isoliren kann, verbindet sich auch mit Baryt, Ammoniak, Natron und bildet damit Salze, welche eben so wie das myrolinsaure Kali mit dem Myrosyn flüchtiges Oel entwickeln.

Das Myrosyn selbst ist eine in Wasser auflösliche Substanz, durch Hitze und Säuren gerinnbar; es hat die grösste Aehnlichkeit mit dem Emulsin. Dennoch kann weder das Albumin, noch das Emulsin, noch das Synaptas von Hrn. Robiquet es ersetzen bei der Bildung des flüchtigen Senföls. Wird es mit einer Auflösung von myrolinsaurem Kali zusammengebracht, so entwickelt sich der Geruch nach Senföl, und unterwirft man die Flüssigkeit der Destillation, so erhält man flüchtiges Senföl. Es findet sich in dem schwarzen Senfe gleichzeitig mit dem myrolinsauren Kali; daher kommt es, dass, wenn man das Pulver desselben mit Wasser anrührt, man augenblicklich den Geruch nach Oel bemerkt, während man nicht die geringste Spur davon erhält, wenn man es mit Alkohol oder kochendem oder hinreichend saurem Wasser behandelt; denn diese wirken alle auf das Myrosyn ein.

Der weisse Senf dagegen enthält kein myrolinsaures Kali, wohl aber Myrosyn; auch giebt er durchaus keinen Geruch, wenn man ihn mit Wasser behandelt. Aber wenn man die geruchlose wässrige Flüssigkeit filtrirt und eine ebenfalls geruchlose Infusion von schwarzem Senf hinzufügt, so bemerkt man unmittelbar den Geruch nach Senf. Um eine geruchlose Infusion von schwarzem Senf zu erhalten, muss man diesen vorher mit Alkohol und dann erst mit Wasser behandeln.

Das Myrosyn, welches ich bis jetzt erhalten habe, wurde dargestellt, indem ich den wässrigen Auszug aus weissem Senf bei gelinder Hitze eindampfte und zu der syrupdicken Flüssigkeit eine hinreichende Quantität schwachen Alkohol fügte, welcher sie niederschlug, sodann den Niederschlag in Wasser löste und die Flüssigkeit bei 20 bis 40 Grad verdampfte. Auf diese Weise bereitet, lässt es noch beim Verbrennen eine ansehnliche Menge von schwefelsaurer Kalkerde zurück.

Digitized by Google

XXXVII.

Untersuchungen über den schwarzen und weissen Senfsamen.

Von
BOUTRON und FRÉMY.

(Ebendaselbst pag. 1817.)

Man weiss, dass, wenn man das Mehl des schwarzen Senfes mit kaltem oder lauwarmem Wasser behandelt, sich sogleich eine gewisse Menge von flüchtigem Oel erzeugt. Wenn man dagegen den Samen der Einwirkung von Alkohol von 40° unterwirft und man nimmt den getrockneten ausgepressten Kuchen mit Wasser auf oder auch den Rückstand nach der Verdampfung des Alkohols, so erhält man kein Oel mehr. Man weiss endlich, dass der Samen, mit saurem oder alkalischem Wasser behandelt, ebenfalls kein Oel giebt. Diese merkwürdigen Thatsachen wurden schon im Jahre 1831 von Hrn. Robiquet und Boutron und Hrn. Faure beobachtet.

Die schöne Arbeit von Liebig und Wöhler über die Einwirkung des Emulsins der süssen Mandeln auf das Amygdalin liess uns vermuthen, dass wir auf ähnliche Weise die Bildung des Senföls würden erklären können. Unsere Untersuchungen wurden in dieser Absicht angestellt, und wir dürfen heute der Akademie mittheilen, dass unsere Versuche mit dem vollkommensten Erfolge gekrönt worden sind. Wir haben in der That erkannt, dass der schwarze Senf einen eigenthümlichen Stoff enthält, welcher, wie das Emulsin, die Bildung des flüchtigen Oeles unmittelbar bewirkt. Dieser Stoff ist löslich in Wasser, gerinnt bei 70 — 80° und schlägt sich in Gestalt von weissen Flocken nieder, wenn man die wässrige Auflösung mit Alkohol von 40° mischt. Auf diese Weise durch Alkohol oder Wärme unauflöslich gemacht, ist er nicht mehr fähig, flüchtiges Oel zu erzeugen. Schwefelsäure und Kali zerstören gleichfalls diese Eigenschaft. Diese Thatsachen zeigen uns, weshalb der Senfsamen kein flüchtiges Oel bildet, wenn man ihn mit Alkohol behandelt, mit Schwefelsäure oder Kali, oder wenn man ihn schwach röstet.

Wenn man den mit Alkohol erschöpften Kuchen von schwarzem Senf in kochendem Wasser aufnimmt, so löst man eine sehr bittre Substanz, welche vollkommen geruchlos ist und

Digitized by Google

welche die merkwürdige Eigenschaft besitzt, sehr viel Senföl zu erzeugen, wenn man sie bei gewöhnlicher Temperatur oder noch besser bei 30—40° mit der Art von Emulsin in Berührung bringt, von welcher oben die Rede war. Diese Thatsachen geben eine Erklärung von Erscheinungen, deren Grund man bisher nicht auffinden konnte, und zwingen uns, den schwarzen Senf mit den bittern Mandeln in eine Classe zu bringen. Der weisse Senf musste gleichfalls unsere Aufmerksamkeit auf sich ziehen, denn obgleich verwandt mit dem schwarzen Senf, zeigt er doch die entschiedensten Abweichungen davon. Man weiss, dass dieser Samen niemals Senföl giebt, aber dass er einen bittern Stoff liefert, wenn man ihn einige Zeit mit kaltem Wasser behandelt. Man weiss auch, dass, wenn man ihn mit Alkohol von 38° auszieht, dieser beim Verdampfen eine krystallinische Substanz zurücklässt, welche man Sinapisin genannt hat. Wir haben gesehen, dass das Sinapisin sich unter dem Einflusse des Emulsins in eine bittre Substanz verwandelt.

Dieselbe ist nicht das einzige Product, das sich bei dieser Reaction bildet; wir glauben, dass sich mehrere Körper erzeugen und namentlich Schwefelcyanwasserstoffsäure, welche Pelouze in seinen Untersuchungen über den Senf angetroffen hat. Es ist wahrscheinlich, dass diese Säure sich auch bildet während der Einwirkung des Emulsins auf den schwarzen Senf. Wenn diese Thatsache sich bestätigt, so wird sie eine neue Annäherung an die Versuche von Liebig und Wöhler darbieten, aus denen man ersehen hat, dass sich, bei der Einwirkung von Emulsin auf Amygdalin, Blausäure bildet. Endlich haben wir gesehen, dass das Emulsin des weissen Senfes, in der Kälte erhalten, auf die geruchlose Substanz des schwarzen Senfes so einwirkt, dass sie augenblicklich flüchtiges Senföl erzeugt. Wir haben vergeblich gesucht, diese Reaction mit dem Emulsin der süssen Mandeln und des Leinsamens hervorzubringen.

XXXVIII.

Ueber das flüchtige Senföl.

Von

ROBIQUET und BUSSY.

(Compt. rend. T. X, p. 4.)

Die organische Chemie bietet uns in diesem Augenblick eine ausserordentlich grosse Menge von merkwürdigen Producten dar, welche im höchsten Grade unsere Aufmerksamkeit verdienen, aber nur wenige sind von solchem Interesse wie das flüchtige Oel des Senfes. In der That ist in diesem merkwürdigen Product Alles von Wichtigkeit. Der grösste Theil der flüchtigen Oele ist in eigenthümlichen Organen enthalten, und wir werden von ihrer Gegenwart durch einen mehr oder weniger angenehmen Geruch überzeugt. Hier ist nichts Aehnliches der Art; der Same, welcher uns dieses scharfe und durchdringende Oel liefert, übt nicht die geringste Wirkung auf unsern Geruch aus. Noch mehr, es existirt nicht einmal darin, und wir sind Herren davon, seiner Entstehung zuvorzukommen und sie zu beendigen; während die übrigen Oele nur aus einer geringen Anzahl von Elementen bestehen, so haben wir hier wenigstens vier, und unter diesen, Stickstoff und Schwefel. Es ist diess das einzige Beispiel der Anwesenheit des Schwefels in einem flüchtigen Oele.*) Man weiss, dass die gewöhnlichen organischen Producte oft von allen theoretischen Voraussetzungen abweichen, welche sie haben entstehen lassen; man weiss, dass diess noch in einem hohen Grade geschieht bei Substanzen, mit denen wir schon genau bekannt sind, und dass wir nur durch Vervielfältigung der Beobachtungen in diesem Labyrinthe einen Weg uns bahnen können. Es darf daher uns nicht wundern, wenn wir diese Substanz durch

---

*) Hr. Robiquet und Bussy scheinen nicht zu wissen, dass die ätherischen Oele, welche auf den thierischen Organismus ähnliche Wirkungen wie das Senföl ausüben, gleichfalls Schwefel enthalten; bekannt ist es von dem Meerrettigöl, dem Knoblauchöl und dem der Asa foetida. Von dem Meerrettigöl habe ich selbst eine Quantität untersucht, welche leider nicht hinreichte, um die Analyse mit Sicherheit auszuführen; ich kann nur angeben, dass Schwefel darin enthalten ist und dass es mit Ammoniak eine krystallinische Verbindung eingeht. R. F. Md.

Digitized by Google

mehrere Chemiker nach und nach untersucht werden sehen. Man kann sogar sicher sein, dass durch gute Beobachtungen ein ähnlicher Gegenstand nicht so leicht erschöpft werden wird.

Schon seit 2 Jahren habe ich mit Bussy das Senföl untersucht; wir konnten unsere Mittheilungen darüber nicht zurückhalten, da eine zufällige Concurrenz darin eingetreten ist.

Das auf gewöhnlichem Wege erhaltene Senföl wurde mehrere Stunden hinter einander in einem Destillationsapparat einer Temperatur von 100° ausgesetzt; dabei verflüchtigte sich, wahrscheinlich durch ein wenig Feuchtigkeit, eine kleine Quantität eines sehr flüssigen farblosen Productes von schwachem ätherischem Geruch, welche sich nicht mit Wasser mischte, ihm aber den süssen Geschmack, den einige Aetherarten besitzen, mittheilte. Der Rückstand, oder fast die ganze Menge des Oeles, giebt bei der Destillation mit Wasser Producte, deren Dichtigkeit fortwährend steigt; während die ersteren leichter sind als das Wasser, sinken die letzten darin unter. Wenn man das Senföl über freiem Feuer rectificirt, so dass man die Temperatur bestimmen kann, so sieht man, dass das Sieden bei 110° anfängt, dann fortwährend bis auf 150° steigt, wo es nun während der ganzen übrigen Destillation bleibt. Setzt man dieses letzte Product bei Seite und rectificirt die zuerst aufgefangene Menge von Neuem, so bemerkt man diessmal, dass die ganze Flüssigkeit schon bei 90° in's Sieden geräth. Wechselt man die Vorlage, wenn das Thermometer ungefähr 130° erreicht hat, so hat man wiederum 3 Producte von verschiedener Dichtigkeit.

1) von 90° bis 130° Dichtigkeit 0,986.
2) — 130° — 155° — 1,009.
3) — 155° — 1,015.

Ueberraschend war es, dass der leichteste Theil dieser Oele am stärksten gefärbt war, nämlich citronengelb, während der schwerste fast völlig farblos erschien. Diese Schwankungen in der Dichtigkeit kündigen aller Wahrscheinlichkeit nach eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung an, und daher kommen ohne Zweifel die Abweichungen, welche man in den Analysen des Oeles bemerkt. Wir werden suchen uns davon zu überzeugen.

Wird das Senföl lange Zeit in einem verschlossenen Ge-

Digitized by Google

fässe mit einer concentrirten Kalilauge geschüttelt, so löst es sich fast gänzlich darin auf und behält nur wenig von seinem Geruch bei, ist indessen mehr oder weniger tief braun gefärbt. Wenn nach einigen Tagen die alkalische Flüssigkeit mit Weinsteinsäure gesättigt wird, so bildet sich ein Niederschlag von kleinen weissen strahligen Krystallen, welche nicht aus Weinstein bestehen, deren wahre Natur uns jedoch noch unbekannt ist. Einige Tropfen des Oeles schwimmen noch auf der Oberfläche der gesättigten Flüssigkeit. Durch seine Destillation erhält man ein sehr braunes Product, welches stark alkalisch ist und eine Auflösung von Blei schwarzbraun fällt, während der Rückstand der Destillation einen weissen Niederschlag damit erzeugt. Es scheint also, dass der Schwefel aus der gesättigten Flüssigkeit sich abscheidet, um mit dem Destillations-Producte überzugehen und nothwendiger Weise eine ganz andere Verbindung zu liefern.

Unter der wenigen Zahl von Beobachtungen, welche wir nur über das Oel machen konnten, erschien uns folgende als die wichtigste. Man erinnert sich des Productes, welches Dumas und Pelouze erhielten, als sie Ammoniak gasförmig oder flüssig auf das Oel einwirken liessen. Um beide Körper zu verbinden, reicht es hin, sie zusammen in ein Gefäss zu bringen. Durch Aussetzen an die freie Luft verschwindet der Ueberschuss des Ammoniaks, und man erhält lange, weisse, geruchlose, prismatische Krystalle, welche so neutral reagiren, als ob das Ammoniak durch eine kräftige Säure neutralisirt wäre. Die Verbindung selbst bietet mehr Widerstand dar als die gewöhnlichen Ammoniaksalze; denn man würde vergeblich versuchen, das Ammoniak durch eine kräftigere Basis oder irgend ein anderes Mittel austreiben zu wollen. Dumas und Pelouze konnten daraus nicht mehr das Senföl ausziehen. Sie schlugen vor, die Verbindung als eine Art Amid anzusehen. Obgleich diess der Fall sein kann, so ist es doch die hauptsächlichste Thatsache, welche wir mittheilen müssen, dass die Verbindung sich mit grosser Leichtigkeit durch die Einwirkung des Quecksilberoxydes zersetzt. Die Reaction beider Körper, wenn sie gut zerrieben und getrocknet sind und wenn man 5 Theile Oxyd auf einen Theil Krystalle nimmt, ist augenblicklich, wir können sagen vulcanischer Natur. Es entwickelt sich Wär-

Digitized by Google

me, die Substanz wird flüssig und es werden Dämpfe ausgestossen, die Farbe ändert sich in ein intensives Schwarz um; die ganze Erscheinung beruht offenbar auf einer Verbindung des Schwefels mit dem Quecksilber. Das Gemenge wird unmittelbar alkalisch, ohne dass Ammoniak entwickelt würde. Wenn man nach beendeter Reaction das Gemenge mit Aether oder mit reinem Wasser wäscht, so erhält man eine Auflösung, welche, filtrirt und im luftleeren Raume abgedampft, ein schleimiges, fast öliges Product hinterlässt, das sehr alkalisch ist, indessen in der Kälte mit Kali oder Natron behandelt, kein Ammoniak entwickelt, vielmehr aus einem Ammoniaksalz Ammoniak austreibt. Die wässrige Flüssigkeit fällt stark die Gerbsäure, verbindet sich mit den Säuren, wird von diesen gesättigt und bildet mit einigen krystallisirbare Verbindungen. Man sieht also, dass durch die Einwirkung des Quecksilberoxydes auf das Senfölammoniak ein organisches Alkaloïd gebildet wird, dass dasselbe dem Ammoniak seine Entstehung verdankt, ohne dasselbe zu enthalten. Wir bemerken, dass diess eine neue Thatsache ist, welche eine Hypothese unterstützt, die der eine von uns schon vor sehr langer Zeit ausgesprochen hat, nämlich, dass die Alkalität der organischen Basen dem Ammoniak seinen Ursprung verdanke. *).

---

*) Die Theorie des Hrn. Liebig, nach welcher die Alkaloïde Ammoniak enthalten, wird durch diese Thatsache, welche Hr. Robiquet anführt, nicht so sehr unterstützt, da die Eigenschaft, mit Säuren krystallisirbare Verbindungen zu liefern, einen Körper noch nicht zu einem Alkaloïde machen kann. Leider sind wir durch die französischen Chemiker durchaus nicht über die Zusammensetzung dieses merkwürdigen Productes unterrichtet worden. Vor längerer Zeit hat Hr. Eduard Simon mehrere Versuche über das Senföl angestellt, an welchen ich später Theil genommen habe. Die Untersuchung wurde aufgeschoben, bis die anderer Chemiker, von denen wir hörten, vollendet sein würden. Ich theile hier nur einige Resultate mit. Das erste ist, dass aus der Ammoniak-Verbindung wiederum wirkliches Senföl hergestellt werden kann. Zersetzt man sie nämlich mit Bleioxydhydrat, so wird ihr ein Theil des Schwefels entzogen; die abfiltrirte Masse, welche Eisenoxydsalze röthet und schwierig krystallisirt, liefert bei der Destillation mit Schwefelsäure wiederum *Senföl*. Auf anderem Wege war dasselbe nicht zu erhalten. Wird Senföl mit Kali zerlegt, so entwickelt sich Ammo-

Digitized by Google

XXXIX.

Ueber Spiräaïn, den gelben Farbstoff der Blumen von Spiraea ulmaria.

von

C. LOEWIG und S. WEIDMANN.

Schon Pagenstecher hat nachgewiesen, dass in den Blumen der *Spiraea ulmaria* ein eigenthümlicher Farbstoff enthalten ist. Wir haben einige Untersuchungen der *Spiraea ulmaria* hauptsächlich in der Absicht vorgenommen, um den Stoff aufzufinden, welcher bei der Destillation der Blumen mit Wasser die spiroylige Säure (*Spiroylwasserstoff*) liefert. Obgleich wir bis jetzt keine günstigen Resultate erhalten konnten, so haben wir uns doch überzeugt, dass, wie auch Pagenstecher vermuthet, das Oel nicht schon gebildet in den Blumen enthalten ist und dieselben einen eigenthümlichen Farbstoff in ziemlicher Menge enthalten, welchem wir den Namen *Spiräaïn* geben.

Werden die Blumen der *Spiraea ulmaria* mit Aether extrahirt, so gewinnt man eine gelbgefärbte Flüssigkeit, deren Farbe von dem Spiräaïn herrührt. Ausser dem Spiräaïn enthält die ätherische Lösung noch Fett, Wachs und Spuren von einem indifferenten flüchtigen Oele, welches auch durch Destillation der Blumen mit Wasser erhalten wird und von uns schon früher analysirt wurde. Die Lösung enthielt ausserdem noch eine in farblosen Nadeln krystallisirbare flüchtige Säure, dieselbe, welche wir ebenfalls in dem destillirten Wasser der *Spiraea ulmaria* nachgewiesen haben. Von spiroyliger Säure findet sich aber keine Spur vor. Wird von der ätherischen Lösung der Aether grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit warmem Wasser vermischt, so fällt ein flockiges gelbes Pulver zu Boden, welches unreines Spiräaïn ist. Die wässrige Lösung enthält Gerbsäure und die so eben genannte krystallisirbare Säure. Auf der wässrigen Lösung schwimmt ein braungrünes Oel, welches beim Erkalten erstarrt und aus Fett, Wachs und dem

---

niak und es bildet sich Schwefelkalium und eine krystallisirbare Masse, welche noch Schwefel enthält. Dieser wird durch Kochen mit Bleioxyd aller Schwefel vollständig entzogen; sie enthält indessen noch Stickstoff. Wir hoffen in einiger Zeit unsere Versuche hierüber fortsetzen zu können. R. F. Md.

Digitized by Google

indifferenten flüchtigen Oele besteht; die grüne Farbe rührt von etwas Chlorophyll her.

Um die krystallisirbare Säure zu erhalten, wird die wässrige Lösung mit kohlensaurem Kali gesättigt und abgedampft. Der Salzrückstand wird mit Salzsäure destillirt. Das wässrige Destillat liefert beim langsamen Abdampfen farblose nadelförmige Krystalle, welche auch gegen das Ende der Destillation im Retortenhalse erscheinen.

Diese Säure ist in Aether schwer löslich und färbt die Eisenoxydsalze blutroth. Wir haben bis jetzt die Säure in so geringer Menge erhalten, dass es uns nicht möglich war, weitere Untersuchungen damit anzustellen.

Spiräaïn.

Das unreine Spiräaïn, welches durch Vermischen des ätherischen Extractes mit warmem Wasser zu Boden fällt, wird in heissem Weingeist gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Fett ab, welches demselben beigemengt war, und nach dem Verdunsten des Weingeistes bleibt das Spiräaïn in Gestalt eines gelben Pulvers zurück, welches unter dem Vergrösserungsglase als nadelförmige Krystalle erscheint. Die Behandlung mit heissem Weingeist muss jedoch, um es ganz rein zu erhalten, einige Male wiederholt werden.

Das Spiräaïn ist in Wasser ganz unlöslich, löst sich aber in Weingeist und Aether. Die weingeistige Lösung röthet schwach Lakmus. Die concentrirten weingeistigen und ätherischen Lösungen erscheinen dunkelgrün, die verdünnten gelb.

Kalilösung und Ammoniak lösen das Spiräaïn mit gelber Farbe auf. In einer Lösung von kohlensaurem Kali ist es ebenfalls löslich und treibt beim Erwärmen die Kohlensäure aus. Säuren schlagen aus den Lösungen das Spiräaïn wieder unverändert nieder.

Eine weingeistige Lösung von Spiräaïn giebt mit Barytwasser einen gelben Niederschlag von Spiräaïn-Baryt; dasselbe ist in geringer Menge in Wasser mit gelber Farbe löslich.

Die Verbindungen des Spiräaïns mit Alkalien und alkalischen Erden werden durch den Einfluss der Luft zersetzt und färben sich bald braun.

Eine weingeistige Lösung des Spiräaïns giebt mit schwe-

Digitized by Google

felsaurer Thonerde einen volumnösen gelben Niederschlag, mit Eisenoxydulsalzen einen dunkelgrünen, mit Eisenoxydsalzen einen schwarzen und mit Zinkoxydsalzen, bei Zusatz von ein wenig Ammoniak, einen gelben, im Ueberschuss von Ammoniak löslichen, Niederschlag. Bleizucker erzeugt einen carminrothen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen schwarz wird. Kupfersalze schlagen die weingeistige Lösung des Spiräaïns grasgrün nieder. Salpetersaures Silberoxyd bringt keine Reaction hervor; wird aber etwas Ammoniak hinzugefügt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der sich im Ueberschuss von Ammoniak nicht löst. Sublimat bringt ebenfalls keine Reaction hervor. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen im Anfang gelbbraunen, später dunkelbraun werdenden und Brechweinstein einen citronengelben Niederschlag. Chlorgold und Chlorplatin zeigen keine Einwirkung; eben so verhält sich Gerbsäure.

1. 0,292 Spiräaïn, bei 120° getrocknet, gaben:

0,633 Kohlensäure = 0,1750 Kohlenstoff
0,135 Wasser = 0,1500 Wasserstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	59,94
Wasserstoff	5,14
Sauerstoff	34,92
	100,00.

2. 0,314 gaben:

0,677 Kohlensäure = 0,1872 Kohlenstoff
0,150 Wasser = 0,0167 Wasserstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	59,62
Wasserstoff	5,32
Sauerstoff	35,06
	100,00.

Hieraus lässt sich folgende Formel berechnen:

		Hunderttheile.
15 At. Kohlenstoff	1446,525	58,94
16 — Wasserstoff	99,836	5,13
7 Sauerstoff	700,000	35,93
	1946,361	100,00.

Das zu den folgenden Analysen verwandte Spiräaïn-Bleioxyd wurde durch Fällung einer weingeistigen Spiräaïnlösung

Digitized by Google

mit einer weingeistigen Lösung von Bleizucker im Ueberschuss erhalten. Der Niederschlag wurde zuerst mit Weingeist, dann mit Wasser ausgewaschen und bei 120° getrocknet.

1. 0,275 Gr. Spiräaïn-Bleioxyd gaben:

0,241 Kohlensäure = 0,0666 Kohlenstoff
0,046 Wasser = 0,0051 Wasserstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	24,22
Wasserstoff	1,86.

2. 0,298 desselben Spiräaïn-Bleioxyds gaben beim Verbrennen auf einem Uhrglase 0,164 eines Gemenges von Blei und Bleioxyd. Nach dem Auflösen des Oxydes in Essigsäure blieben 0,135 metallisches Blei zurück, entsprechend 0,145 Bleioxyd. 0,298 der Verbindung enthalten demnach 0,174 = 58,39% Bleioxyd.

100 Theile dieser Verbindung bestehen demnach aus:

Kohlenstoff	24,22
Wasserstoff	1,86
Sauerstoff	15,53
Bleioxyd	58,39
	100,000.

Zu den folgenden Analysen wurde ein frisch bereitetes Präparat angewendet.

0,416 Spiräaïn-Bleioxyd gaben:

0,371 Kohlensäure
0,073 Wasserstoff,

in 100 Theilen:

Kohlenstoff	24,66
Wasserstoff	1,95.

3. 0,217 derselben Verbindung gaben 0,124 Blei und Bleioxyd. Nach Auflösung des Oxydes blieben 0,032 Blei = 0,034 Bleioxyd. 0,217 enthielten demnach 0,126 = 58,07 % Bleioxyd.

100 Theile enthalten:

Kohlenstoff	24,66
Wasserstoff	1,95
Sauerstoff	15,32
Bleioxyd	58,07
	100,00.

Digitized by Google

Nach Atomverhältnissen:

		100 Theile.
15 At. Kohlenstoff	1146,525	24,23
16 — Wasserstoff	99,836	2,11
7 — Sauerstoff	700,000	14,77
2 — Bleioxyd	2589,000	58,89
	4535,361	100,00.

In einer höheren Temperatur wird das Spiräaïn zersetzt. Verdünnte Salpetersäure greift es bei gewöhnlicher Temperatur nicht an; beim Erwärmen wird es unter schwacher Gasentwickelung mit rother Farbe gelöst. Rauchende Salpetersäure löst es unter schwacher Gasentwickelung auf. Es entsteht eine rothe Lösung, aus welcher beim Verdünnen mit Wasser das Spiräaïn grösstentheils unverändert niedergeschlagen wird. Wird die rothe Lösung längere Zeit gekocht, so entfärbt sie sich, und dann schlägt Wasser nichts mehr nieder. Wird die entfärbte wässrige Lösung abgedampft, so bleibt eine hellgelbe, nicht krystallisirbare Masse zurück, welche sich in Wasser löst und stark sauer reagirt. Diese neue Säure giebt mit Kalksalzen, auch bei Zusatz von Ammoniak, keinen Niederschlag. Bleisalze geben erst bei Zusatz von Ammoniak einen gelben Niederschlag. Eisensalze, Silbersalze und Sublimat bewirken keine Reaction. Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen gelben Niederschlag.

Wird das Spiräaïn mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, so entsteht ausser Ameisensäure und Kohlensäure nichts Besonderes.

Brom wirkt lebhaft auf Spiräaïn ein; es entsteht sehr viel Bromwasserstoffsäure und eine orangerothe Substanz, welche in der Wärme zusammenbackt. Dieselbe ist ein Gemenge von verschiedenen Verbindungen. Wasser färbt sich damit schwach rosenroth; es wird aber nur wenig davon gelöst. Weingeist löst zuerst einen dunkelkirschrothen Stoff auf, der aber nur in geringer Menge vorhanden und leicht zersetzbar ist. Wird die rothe Lösung schnell abgegossen und der Rückstand wieder mit Weingeist behandelt, so entsteht beim Kochen eine gelbe Lösung, während ein in Weingeist unlöslicher, aber in Aether löslicher Stoff zurückbleibt. Wird der in Aether lösliche Körper noch mit Brom behandelt, so geht er in den über, welcher

Digitized by Google

sich in Weingeist löst. Diese Verbindungen schmelzen sehr leicht und besitzen einen auffallenden Geruch nach Bromschwefelsäure.

Salzsäure löst das Spiräain bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf und auch beim Kochen wird nur wenig mit gelber Farbe gelöst.

In Schwefelsäure löst es sich bei gewöhnlicher Temperatur mit tiefgelber Farbe auf. Beim Verdünnen mit Wasser wird das Spiräain wieder unverändert niedergeschlagen. Wärme begünstigt die Lösung. In hoher Temperatur tritt Zersetzung ein.

Durch diese Versuche glauben wir hinreichend dargethan zu haben, dass das Spiräain ein eigenthümlicher Körper ist, was der einzige Zweck dieser Abhandlung ist. Ob nun dieses Spiräain die Substanz ist, welche die spiroylige Säure liefert, muss fernern Untersuchungen überlassen bleiben. Vor der haben wir mehr Gründe gegen, als für diese Ansicht.

XL.

Ueber die Pimarinsäure, Pyromarinsäure und Azomarinsäure.

Von

LAURENT.

(Compt. rend. Tom. XI, pag. 797.)

Der neue Körper, welchem ich den Namen *Pimarinsäure* gegeben habe, findet sich in dem Harze von *Pinus maritima.*

Der Terpentin, das Colophonium und namentlich der Gallipot aus den Haiden von Bordeaux bestehen fast ganz daraus. Man erhält sie sehr leicht und in grosser Menge, wenn man den Galipot mit kaltem Alkohol wäscht, um den anhängenden Terpentin zu entfernen und den Rückstand in kochendem Alkohol auflöst. Durch Erkalten scheidet sich die Substanz in Krystallen aus, welche zu dem regelmässigen System gehören.

Diese Säure ist farblos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sie schmilzt bei 125° und giebt dabei ein farbloses Colophonium, welches durchsichtig ist und ähnlich

Digitized by Google

dem reinsten Bergkrystall. Ihre Zusammensetzung wird durch folgende Formel ausgedrückt: $C_{20} H_{30} O + O$.

Die geschmolzene Säure besitzt nicht dieselben Eigenschaften wie die krystallisirte, denn die letztere ist in ihrem 10fachen Gewicht Alkohol auflöslich, während die erstere höchstens ihr gleiches Gewicht an Alkohol erfodert, um sich zu lösen, aber in einigen Secunden verändert sich diese Auflösung und geht wieder in den ersten Zustand über. Nichts desto weniger besitzt die geschmolzene und die krystallisirte Säure genau dieselbe Zusammensetzung.

Destillirt man die Pimarinsäure im luftleeren Raume, so entwickelt sich nur ein einziges Product, welches dieser Säure ganz ähnlich erscheint; ich nenne diesen neuen Körper *Pyromarinsäure*; in Alkohol gelöst, giebt dieselbe triangulare Tafeln; das pyromarinsaure Bleioxyd krystallisirt in vierseitigen Nadeln, während das pimarinsaure Salz derselben Basis unkrystallisirbar ist. Uebrigens besitzt diese Säure genau die Zusammensetzung wie die vorige. Die geschmolzene Pyromarinsäure verhält sich zu der krystallisirten ganz eben so wie die geschmolzene Pimarinsäure zu der krystallisirten.

Wird die krystallisirte Pimarinsäure zwei oder drei Monate lang in einer verschlossenen Flasche der Sonne ausgesetzt, so wird sie undurchsichtig, zerreiblich und ein wenig gelb. Es ist nun ein neuer Körper geworden, dessen Eigenschaften ganz verschieden von denen des Körpers sind, aus dem er entstanden ist. Er ist nicht mehr löslich in seinem gleichen Gewichte Alkohol und ist nicht krystallisirbar; durch Schmelzen wird er nicht wieder in Pimarinsäure umgewandelt. Ungeachtet dieser wesentlichen Veränderungen ist seine Zusammensetzung dieselbe geblieben.

Die Pimarinsäure löst sich in Schwefelsäure und wird davon getrennt, wenn man Wasser hinzufügt; sie schlägt sich jedoch dann in Verbindung mit Wasser nieder. Diese Säure ist nun nicht mehr Pimarinsäure, denn sie giebt bei der Destillation keine Pyromarinsäure.

Destillirt man die Pimarinsäure unter dem gewöhnlichen Druck, so entsteht eine schwankende Menge von Pyromarinsäure, etwas Wasser und eine ölige Substanz, welche ich *Pimaron* nenne, sie lässt sich ausdrücken durch folgende Formel:

Digitized by Google

$C_{20} H_{28} O = C_{20} H_{30} O_2 - H_2 O$, d. h. es ist Pimarinsäure weniger 1 Atom Wasser.

Wird endlich die Pimarinsäure mit kochender Salpetersäure behandelt, so verwandelt sie sich in neue harzartige Säure, welche unkrystallisirbar ist und welche ich mit dem Namen *Azomarinsäure* bezeichne. Ihre Zusammensetzung ist:

$$C_{20} H_{18} O_4 N_3 + O_2 + 2H_2 O.$$

In einer Denkschrift, welche ich vor 3 Jahren die Ehre hatte, der Akademie zu überreichen, machte ich die Zusammensetzung der Pininsäure und Sylvinsäure bekannt; es ist dieselbe, wie die der oben angeführten Säure. Man sieht also 7 — 8 isomerische Verbindungen, welche unter einander die grösste Aehnlichkeit haben und von denen sich viere in den verschiedenen Koniferen finden; diess sind die Pininsäure, Sylvinsäure, Pimarinsäure und Pyromarinsäure. Ich zähle die letztere zu den natürlichen Verbindungen, da ich sie auch in einem zu Paris gekauften Colophonium gefunden habe, dessen Ursprung mir jedoch unbekannt ist.

XLI.

Bemerkung über die Chlorschwefelsäure.

Von

V. REGNAULT.

(Annales de Chim. et de Phys. August 1839. S. 445.)

Bei meinen ersten Untersuchungen über die Chlorschwefelsäure war mir es nicht gelungen, diese Verbindung durch die directe Vereinigung von Chlor und schwefliger Säure rein zu erhalten. Mit dem Gemenge der beiden Gase angefüllte Fläschchen waren mehrere Tage dem Sonnenlichte ausgesetzt geblieben, ohne dass man die geringste Veränderung bemerken konnte. Die Sonne war wahrscheinlich nicht stark genug zu der Zeit, wo diese Versuche angestellt wurden. Es war im September. Aber bei der grossen Hitze, die wir im Juni hatten, bin ich glücklicher gewesen. Flaschen, die mit einem Gemenge von Chlor und schwefliger Säure, beide ganz trocken, angefüllt waren, zeigten, als sie dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurden, nach einer mehrstündigen Insolation einen

weissez Dampf, der sich an den Wänden in Tröpfchen condensirte. Die Menge der erzeugten Flüssigkeit nahm die folgenden Tage zu, dergestalt dass man sie leicht aus den Flaschen ausgiessen konnte. Es gelang indessen nicht, die Verbindung der ganzen Menge beider Gase zu bewirken. Wahrscheinlich hört ihre Verwandtschaft auf, wenn sie einen gewissen Grad der Verdünnung erreicht haben.

Fünf Flaschen von 20 Litre Inhalt gaben mir 20 Gr. Chlorschwefelsäure. Ich reinigte sie dadurch, dass ich sie über Quecksilber destillirte und die ersten Portionen, welche aufgelöste schweflige Säure enthielten, bei Seite setzte.

Ich habe mittelst dieser Flüssigkeit einige der Resultate bestätigt gefunden, die ich in meiner ersten Abhandlung über die mit der holländischen Flüssigkeit gemengte Flüssigkeit, erhalten hatte.

Die Dichtigkeit der Flüssigkeit betrug 1,659 bei 20° F. Ihr Siedepunct war gegen 77°. Die Dichtigkeit ihres Dampfes war 4,665. Die berechnete Dichtigkeit ist 4,652.

XLII.

Ueber die Humussäure.

Von
MULDER.

(*Aus einem Schreiben an Marchand.*)

Wenn man den schwarzen Torf mit kohlensaurem Natron auszieht, nachdem man ihn mit Wasser und Alkohol erschöpft hat, so löst sich darin eine schwarzbraune Substanz auf, welche, durch Schwefelsäure niedergeschlagen, gut ausgewaschen und getrocknet, die Zusammensetzung hat $C_{40}H_{30}O_{15}+N_2H_6, H_2O$. Dieser Körper unterscheidet sich also von der künstlichen Humussäure nur durch 3 Atome Wasser und 1 Atom Ammoniak. Er besitzt übrigens ganz dieselben Eigenschaften wie diese.

Die Schwefelsäure und die Chlorwasserstoffsäure bringen mit dem Zucker dieselben Producte hervor, wenn man dieselben Umstände eintreten lässt. Im luftleeren Raume erzeugen diese Säuren keine Humussäure; selbst wenn das Wasser der verdünnten Säure überdestillirt ist, giebt der dicke Syrup, wel-

Digitized by Google

cher zuletzt mit concentrirter Schwefelsäure gemischt ist, nichts davon. Wenn man hingegen in einer stickstoffhaltigen Atmosphäre operirt und in einer höheren Temperatur, so erhält man eine braune Substanz, welche durch Alkalien in 2 verschiedene Verbindungen zerlegt werden kann. Die eine derselben ist darin unlöslich und besteht aus $C_{40}\ H_{22}\ O_{14}$, die andere auflösliche enthält $C_{40}\ H_{28}\ O_{22}$, die rohe Substanz hat die Zusammensetzung der unauflöslichen $C_{40}\ H_{32}\ O_{14}$; es folgt daraus, dass die Alkalien 2 Atome Wasser daraus abscheiden.

Stellt man den Versuch in der atmosphärischen Luft mit einer schwachen Säure und bei der Digestions-Temperatur an, so erhält man dieselben braunen Substanzen. Concentrirtere Säure, der Zutritt der Luft, namentlich bei der Siedehitze, verwandeln dieselben in die wirklichen schwarzen Humussubstanzen, indem sie 2 At. Wasserstoff auf 1 At. Sauerstoff austreiben. Man erhält sodann 2 schwarze Materien, deren eine in Alkalien auflöslich ist: $C_{40}\ H_{24}\ O_{22}$, und deren andere darin unlöslich ist: $C_{40}\ H_{30}\ O_{15}$. Die rohe Substanz hat die letztere Zusammensetzung. Es folgt daraus, dass die Alkalien 3 At. Wasser abgeschieden haben. Ich nenne die braunen Substanzen *Ulmin* und *Ulminsäure*, die schwarzen *Humin* und *Huminsäure*. Die ulminsauren und huminsauren Salze, welche aus der ammoniakalischen Auflösung gefällt sind, bilden meistentheils Doppelsalze. Mittelst des salpetersauren Silberoxyds erhält man gewöhnlich

$$2\ (C_{40}\ H_{28}\ O_{12}) + N_2\ H_6, H_2\ O + Ag\ O$$
$$2\ (C_{40}\ H_{24}\ O_{12}) + N_2\ H_6, H_2\ O + Ag\ O.$$

Die Ammoniaksalze enthalten ein Aeq. Ammoniak und ein Aeq. Wasser, welche nicht daraus entfernt werden können, ohne die organische Substanz zu verändern. Die Verwandtschaft der Humussäure zum Ammoniak ist so stark, dass sie dasselbe aus der Luft des Laboratoriums anzieht. Die Säuren können sie nicht von dem Ammoniak abscheiden. Selbst das Humin und das Ulmin, welche in dem Ammoniak unlöslich sind, halten dasselbe doch sehr hartnäckig zurück.

Während Ulmin und Humin sich bilden, erzeugt sich eine grosse Menge von Ameisensäure, selbst wenn man in Stickstoffgass operirt, um das Ulmin zu erhalten. Eine grosse Menge der Ameisensäure verbindet sich mit den neuen Sub-

Digitized by Google

stanzen; weder durch Waschen noch durch ein Alkali kann man dieselbe ausziehen; erst bei einer Temperatur von 160 — 165° kann man sie gänzlich daraus entfernen. Ein sechster Körper, welcher sich bildet, ist eine rothbraune Säure, welche man erhält, wenn man den zurückbleibenden Zucker, der schwefelsäurehaltig ist, mit Kreide sättigt. Es löst sich ein braunes Kalksalz auf, welches aus $C_{18}\ H_{18}\ O_8 + Ca\ O$, aq. besteht. Wird dasselbe durch neutrales essigsaures Bleioxyd zersetzt, so erhält man $C_{18}\ H_{18}\ O_8 + Pb\ O$. Wird das Kalksalz mit thierischer Kohle gekocht, so verbindet es sich mit derselben ganz vollständig. Ein siebenter Körper, welcher sich noch dabei bildet, ist die durch Peligot angezeigte *Glucinsäure*. Ich habe das Kalksalz derselben analysirt, welches bei 100° im luftleeren Raume getrocknet war; es besteht aus: $2\ (C_8\ H_{10}\ O_5,\ Ca\ O) + aq$. Ausserdem erzeugt sich unkrystallisirbarer Zucker.

Es ist diess also eine viel complicirtere Zersetzung, als wir anfangs vermuthet haben. Es ist am schwierigsten, die Huminsubstanz rein zu erhalten; gewöhnlich hält das Humin etwas von dem Ulmin zurück und ebenso die Huminsäure etwas von der Ulminsäure. Man erhält die Huminsubstanzen ganz frei von den Ulminsubstanzen, wenn man die rohe Materie in concentrirter Schwefelsäure auflöst.

Chlor bringt bei seiner Einwirkung auf das Humin oder die Huminsäure eine neue Substanz hervor, welche besteht aus: $C_{32}\ H_{24}\ O_{18}\ Cl_2 + aq$. Dieselbe sättigt ein At. Basis. Die Salpetersäure giebt sowohl mit den Ulmin- als den Huminsubstanzen eine Verbindung: $C_{48}\ H_{32}\ O_{24}\ N_2 + 2\ aq$. Diese sättigt 2 At. Basis. Sie bildet sich, wenn man die Ulmin- oder Huminsubstanzen einige Minuten lang mit Salpetersäure kocht. Wenn man mit einem Male Salpetersäure mit Humin vermischt, ohne zu kochen, so erhält man eine Verbindung: $C_{42}\ H_{32}\ O_{24}\ N_4 + 2\ aq$.

Das kaustische Kali bringt mit Humin und Ulmin neue Substanzen hervor, deren Zusammensetzung ich jedoch Ihnen noch nicht mittheilen kann.

Rotterdam, den 4. Februar 1840.

Digitized by Google

XLIII.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure auf das Aloëharz.

Von

BOUTIN.

(Compt. rend. Tom. XI, pag. 820.)

Die Salpetersäure liefert mit der Aloë verschiedene Substanzen, nämlich einen pulverförmigen Stoff, welchen Hr. B. *Polychromsäure* nennt, Oxalsäure, Kohlenstickstoffsäure und endlich eine neue Verbindung, welche mit der Blausäure Aehnlichkeit hat, deren Geruch und giftige Eigenschaften sie theilt.

Die Polychromsäure war zuerst von Braconnot und sodann von Liebig erhalten worden; Beide indessen besassen sie nicht im reinen Zustande, obgleich ihre Reinigung durch blosses Waschen zu erreichen ist. Sie stellt sodann ein dunkelrothbraunes geruchloses Pulver dar, von sehr bitterem, zusammenziehendem Geschmack, röthet das Lakmuspapier, ist bei der gewöhnlichen Temperatur in 850 Theilen Wasser löslich, welches dadurch schön purpurroth gefärbt wird. Mit den Metalloxyden verbindet sich die Säure und bildet Salze, von denen einige vollkommen krystallisiren; viele sind unlöslich, manche detoniren bei gewissen Temperaturen, aber nicht durch Schlag. Alle diese Salze sind verschieden gefärbt. Die Eigenschaft der Säure, sehr verschieden gefärbte Salze zu liefern, hat den Verfasser veranlasst, sie in der Färberei anzuwenden, und er sagt, dass ihm diess gelungen sei. Indem er die Mordants veränderte, hat er sowohl der Wolle als der Seide sehr schöne und beständige Farben ertheilt. Er hat mehrere Arten Braun, Violett, Blau, Gelb und Grün erhalten.

LXIV

Ueber die vegetabilischen Alkalien.

Von

BOUCHARDAT.

(Compt. rend. T. IX, p. 475.)

Das Jod bildet mit den jodwasserstoffsauren Alkaloïden

Verbindungen, welche den entsprechenden Ammoniaksalzen analog sind: wenn nämlich jodwasserstoffsaures Ammoniak eine neue Menge Jod aufnimmt, so wird die Verbindung geliefert, welche Berzelius *Ammoniumjodid* nennt. Dasselbe findet bei den Alkaloïden statt, nur sind diese Verbindungen bei den letzteren Körpern besser bestimmt, denn sie krystallisiren leicht, und bei manchen unter ihnen existirt nicht nur das *Jodür* des jodwasserstoffsauren Salzes, sondern selbst ein *Bijodür*.

Die jodhaltige Jodkaliumlösung ist das beste Reactionsmittel, um die Alkaloïde zu isoliren, denn diese werden dadurch aus ihren sauren Auflösungen vollständig niedergeschlagen. Diese Fällung bietet eine vortreffliche Reaction dar, und man kann durch sie leicht das vegetabilische Alkali ausziehen.

Wiederholt man diese Bereitungs- und Reinigungsweisen beharrlich, so erhält man endlich die jodhaltigen jodwasserstoffsauren Alkalien krystallisirt. Es zeigt sich, dass die flockigen, pulverförmigen, schmierigen Niederschläge Gemenge mehrerer bestimmten Verbindungen sind.

Die Untersuchung der Eigenschaften der jodhaltigen jodwasserstoffsauren Pflanzenbasen liefert ein bestimmtes Mittel, dieselben von einander zu unterscheiden; denn im reinen Zustande unterscheiden sich diese Verbindungen sehr bestimmt; sie sind nicht allein von unveränderlicher Färbung, sondern ihre Farben sind auch sehr verschieden und eben so ihre Krystallform. Die Einwirkung des Kali's auf die Verbindungen ist sehr merkwürdig; der Sauerstoff des Kali's geht an einen Theil der Pflanzenbase und wandelt sie in ein anderes Alkaloïd um, oder in ein neues Product, welches in Wasser löslich ist und die Eigenschaft eines Alkali's besitzt; diese Oxydation ist indessen nur theilweise und dehnt sich nicht auf die ganze organische Basis aus.

Werden die Jodverbindungen mit Wasser und Zink erhitzt, so geht die Hälfte des Jods an das Zink, bildet Jodzink, das sich mit dem jodwasserstoffsauren Alkaloïd verbindet und ein in Wasser lösliches Salz darstellt, welches regelmässig und leicht krystallisirt und aus dem man das Alkaloïd ausziehen kann. Mit Eisen erhält man ähnliche Resultate.

Digitized by Google

XLV.

Ueber die menschliche Hirnsubstanz.

Herr Frémy hat über diesen Gegenstand eine Untersuchung angestellt, deren Resultate er der Academie vorlegt. *(Compt. rend. IX, p. 703.)*

Herr Couërbe hat mitgetheilt, dass in dem Gehirne fünf verschiedene Substanzen vorhanden wären, von denen bisher nur vier bekannt waren; die fünfte stellte das längst bekannte *Cholesterin* dar. Herr Frémy ist zu verschiedenen Resultaten gelangt. Er hat gefunden, dass die Hirnsubstanz grossentheils aus einer natürlichen Seife besteht, welche aus zwei fetten Säuren und aus Natron zusammengesetzt ist. Die eine dieser Säuren ist bei der gewöhnlichen Temperatur fest, die andere flüssig. Beide enthalten eine beträchtliche Menge Phosphor; und wenn sie gereinigt sind, keinen Schwefel mehr. Dieser letztere Stoff findet sich nur in dem Gehirneiweiss.

Die vier Substanzen des Hrn. Couërbe sind unrein; ausser den beiden Säuren von Frémy finden sich darin noch eine grosse Menge anderer Hirnsubstanzen gemengt.

Was das *Cholesterin* betrifft, so hat Hr. Frémy die Resultate von Couërbe bestätigt.

In Beziehung auf das *Cholesterin* erinnere ich noch daran, dass ich vor einem Jahre *(Journ. Bd. XVI, p. 40)* das *Cholesterin* aus dem Gehirn eines Menschen dargestellt und mit Couërbe's Resultat analysirt habe.

R. F. Md.

XLVI.

Bereitung des Baryums, Strontiums und Calciums.

Von

Prof. HARE zu Philadelphia.

(Bibliothèque universelle de Genève, Sept. 1839. p. 200.)

Vermittelst zweier galvanischen Batterien, jede aus hundert Paaren bestehend, und mehr als hundert Quadratfuss Zinkoberfläche enthaltend, und mit Hülfe von Frostgemengen erhielt Prof. Hare Amalgame dieser Metalle, die aus ihren Chlorüren bereitet wurden. Durch Destilliren dieser Amalgame in einem

Digitized by Google

eisernen Schmelztiegel, der unter einen luftleeren Recipienten von demselben Metalle gesetzt wurde, schied er die oxydirbaren Metalle von dem Quecksilber. Er bemerkte, dass ihre Oxydabilität von der Art ist, dass, um ihre glänzend weisse Metallfarbe zu sehen, das Auge der Spur der Feile oder des Polirstahles folgen muss; denn beinahe sogleich, wenn eine neue Oberfläche der Luft ausgesetzt wird, nimmt sie die Strohfarbe an, welche der ersten Oxydationsstufe zukommt, und wird bald völlig durch das gebildete Oxyd verdunkelt. Als er verschiedene Varietäten von Steinöl, um sie darin aufzubewahren, probirt hatte, erkannte er, dass eine einzige sich dazu eigne, und zwar diejenige, welche destillirt worden war, nachdem sie Kalium enthalte nhatte. Wenn sie einige Zeit in Steinöl gewesen sind, so hat ihr Aufbrausen mit Wasser stark abgenommen. In diesem Falle ist ihre Wirkung auf wässerigen Aether weit lebhafter, als auf Wasser, was Hare dem Umstande beimisst, dass der Aether einen von dem Steinöl auf der Oberfläche der Metalle gelassenen harzigen Ueberzug wegnimmt.

XLVII.

Mittel, um auf nassem Wege metallisches Eisen zu erhalten.

Von

CAPITAINE.

(Compt. rend. Tom. IX, pag. 737.)

Es genügt, zu diesem Zwecke reines Zink in eine Auflösung von Eisenchlorür, welche so neutral als möglich ist, zu tauchen. Eine kurze Zeit ist hinreichend, namentlich wenn man die Flüssigkeit bis zum Kochen erhitzt, damit das Zink spröde und magnetisch wird; verlängert man das Eintauchen, so findet man zuletzt nichts, als ein Stück zerreibliches reines Eisen. Da man indessen glauben könnte, es würde immer etwas Zink unangegriffen zurückbleiben, so habe ich eine sehr einfache Methode aufgefunden, dieser Unbequemlichkeit zu entgehen. Sie besteht darin, in die Eisenlösung eine vollkommen reine Kupferplatte, an deren einem Ende ein Stück Zink angelöthet ist, einzutauchen. Es ist fast derselbe Apparat, den man

Digitized by Google

anwendet, um den Saturnbaum zu erhalten, und der Vorgang ist ohne Zweifel auch derselbe. Das Eisen legt sich in einer sehr dünnen und zerreiblichen Schicht, jedoch mit Metallglanz auf dem Kupfer an, indessen zeigt es keine Spur von Krystallisation; dieses Verfahren hat die einzige Unbequemlichkeit, dass es sehr lange dauert; wie man den Versuch auch anstellen mag, so entwickelt sich immer, so lange der Metallabsatz dauert, Wasserstoffgas.

XLVIII.

Ueber Jod im Leberthrane.

Die verschiedenen Angaben mehrerer Chemiker über die Anwesenheit des Jods im Leberthrane finden meistens ihre Aufklärung darin, dass die Personen, welche kein Jod gefunden haben, unechten Thran untersuchten. Von einem hiesigen Pharmaceuten wurde Leberthran untersucht, welcher aus Bergen direct bezogen worden war, ohne dass derselbe Jod darin auffinden konnte. Da nun wahrscheinlich ein grosser Theil der so energischen Wirkung dieses Mittels nur auf der Anwesenheit des Jods beruht, so könnte leicht das ärztliche Publicum, durch jene Angabe veranlasst, diesen Berger Thran verwerfen wollen. Da ich Thran aus derselben Quelle, welcher unzweifelhaft echt war, erhalten hatte, untersuchte ich denselben nach L. Gmelin's Methode (*Ann. d. Pharm. B. XXXI, pag. 529*), welche leicht auszuführen und sicher ist. Dabei zeigten sich so deutliche Spuren von Jod, dass die Anwesenheit desselben nicht bezweifelt werden konnte. Es waren 20 Grm. in Arbeit genommen.

Es ist bis jetzt schon so viel für und wider das Jod im Thran geschrieben worden, dass es fast zum Ueberdruss wird. *Das* Resultat steht indessen fest, dass der echte Thran *immer* Jod enthält, der unechte nur, wenn er verfälscht ist.

R. F. Md.

Digitized by Google

XLIX.

Jodhaltige Quelle in Amerika.

Herr von Paravey theilt der Akademie *(Compt. rend. Bd. X, p. 79)* mit, dass eine Salzquelle in Süd-Amerika, die Quelle Tomabela auf dem Wege von Guayaquil nach Quito, welche als ein specifisches Mittel gegen den Kropf gebraucht wird, seiner Meinung nach wahrscheinlich Jod enthalte.

Hr. Boussingault bemerkt dabei, dass er während seines langen Aufenthalts in Amerika mehrere Quellen angetroffen habe, welche Jod enthalten, und dass sich darunter auch die befände, von der Hr. Paravey spricht.

L.

Ueber eine neue Quelle von entzündlichem Gase bei Saint-Denis.

In einem Schreiben an Hrn. Arago berichtet Hr. Mulot *(Compt. rend. Bd. IX, p. 737)* über eine Quelle von brennbarem Gase, welche bei der Erbohrung eines absorbirenden Brunnens bei Villetaneuse in der Nähe von Saint-Denis zum Vorschein kam.

Die Sonde hatte eine Tiefe von 7 Metres erreicht, als man das Wasser heftig aufkochen sah. Dieses Kochen dauerte ununterbrochen 8 Tage lang. Am achten Tage des Abends näherte sich der Chef der Arbeit mit einer Laterne der Oeffnung. Das Gas entzündete sich mit einer heftigen Detonation, welche ihm die Haare, Augenbraunen und Bart verbrannte. Die Flamme besass den Durchmesser des Loches, welcher 0,35 M. beträgt. Sie erhob sich bis zu einer Höhe von 2 M. Als man sie mit Wasser auslöschte, fuhr dieses fort, heftig aufzukochen. Man kann willkürlich, wenn man den Zufluss des Wassers hindert, das Gas wieder entzünden.

LI.

Notiz über die Entdeckung des Waschgoldes am Ural.

Von

G. v. HELMERSEN.

(Bulletin de Petersb. VI. p. 217.)

Die geognostische Beschreibung einiger Uralgegenden, mit welcher ich mich seit längerer Zeit beschäftige, führte mich auf die Geschichte des dortigen Goldes und veranlasste mich, officielle Berichte darüber nachzulesen, die in den Archiven des Bergdepartements zu St. Petersburg aufbewahrt werden.

Man weiss, dass am Ural Gold im Jahre 1745 zuerst auf Quarzgängen am Flüsschen Pyschma entdeckt wurde, das zum Gebiete des Tobol gehört. Diese Gänge, die ein sehr merkwürdiges geognostisches Verhalten zeigen, liegen in der Quellgegend des Flüsschens, etwa 20 Werst NO von Jekaterinburg. Die glückliche Entdeckung veranlasste sogleich die eifrigsten Nachforschungen in anderen Gegenden des Gebirges, doch gelang es nur an wenigen Orten, ähnliche Erze aufzufinden. Bis auf den heutigen Tag sind die Gänge an der Pyschma und Beresofka die einzigen, die bauwürdige Erze liefern; die Ausbeute ist aber zu keiner Zeit bedeutend gewesen.

Von weit grösserer Wichtigkeit war die Entdeckung von Goldseifen, welche in eine spätere Zeit fällt. Sie gab dem Ural eine ganz neue Bedeutung, seinem Betriebe neuen Schwung und zum Theil eine andere Richtung. Wie man häufig etwas in weiter Ferne sucht und endlich in nächster Nähe findet, so geschah es mit diesem Waschgolde.

Während man in den entferntesten Wildnissen des Ural nach Golderzen suchte, ahnte man nicht, dass man beim Suchen über einen Schuttboden hinwegschreite, aus dem man mit geringer Mühe und in derselben Zeit sehr viel mehr Gold erhalten konnte.

Am Ural wird die Priorität der Entdeckung von Goldseifen von mehr als einem Bergrevier in Anspruch genommen, obgleich es fast allgemein angenommen ist, das Goldsand ebenfalls zuerst bei Pyschminskoi im Jahre 1818 gefunden wurde, als der General Schleneff Oberberghauptmann von Jekaterinburg war.

Digitized by Google

Wir werden sehen, dass diese Entdeckung in eine frühere Zeit fällt und dem Zufall angehört.

Nachdem im Jahre 1771 eine Feuersbrunst drei Pferdegöpel zerstört hatte, welche das Wasser der Grube Klütschefskoi zu Tage hoben, machte die Verwaltung den Vorschlag, vom Flusse Beresofka nach jener Grube einen Wasserstollen hinanzutreiben. Dieser Vorschlag ward angenommen und im Jahre 1774 befohlen, ihn auszuführen. Ueber den Fortgang dieser Arbeit wurde oft berichtet und im October des nämlichen Jahres unter Anderem angezeigt, dass der Stollen oben durch rothen, unten durch blauen Thon gehe, und dass auf seiner Sohle zwei Quellen einen Sand heraustreiben, von welchem 5 Pud beim Verwaschen $^1/_{16}$ Solotnik Gold gaben.

Diese Erscheinung von Quellen mit goldhaltigem Sande wiederholte sich beim Vorschreiten des Stollens mehrere Male, so dass man in kurzer Zeit bereits 700 Pud goldführenden Sandes hatte und hoffen konnte, der Ertrag der Ausbeute werde die Kosten der Arbeit decken.

Ein rother, mit vielem Eisenocher gemengter Thon wurde als derjenige bezeichnet, der das meiste Gold enthielt, doch kamen Spuren davon auch in anders gefärbtem Thone vor. Aus den damals angefertigten Beschreibungen des Stollens geht hervor, dass derselbe zum Theil durch verwittertes anstehendes Gestein, wie das der Beresofer Gruben, zum Theil aber durch wirkliche Goldseifen getrieben wurde; denn auf solche deutet die Angabe von sandigem, goldhaltigem Thon mit Bruchstücken weissen und grauen Quarzes.

Der Stollen wurde vollendet, ohne dass weitere Ergebnisse von Bedeutung bekannt geworden wären, und das Vorkommen von Goldseifen blieb unbeachtet bis zum Jahre 1804, wo der Berghauptmann Ilmann jene Gegend bereiste. Er machte auf den Goldsand von Klütschefskoi aufmerksam und verschaffte sich genaue Auskunft über dessen Lage und frühere Benutzung. Ilmann erfuhr, dass man im Jahre 1775 an jenem Stollen ein Gebäude errichtet hatte, in welchem auf 34 Waschheerden vom 4. Juni bis 1. September 3500 Pud Sand verwaschen worden waren, aus denen man 73 Solotnik Gold erhielt. Im Durchschnitt enthielten also 100 Pud mehr als 2 Solotnik Gold, was ein sehr beträchtlicher Gehalt ist. In späterer Zeit und na-

Digitized by Google

mentlich von 1790 bis 1800 wurden im Ganzen 44,834 Pud Sand (*горный песокъ*) aus Klütschefskoi und Wolkofskoi (nachmals *Zarewojelisawetinskoi* genannt) verwaschen.

Auf Ilmann's Vorschlag ward dem Berggeschworenen Norström aufgetragen, die Lagerstätte jenes Goldsandes genauer zu untersuchen; ob diess geschah, erfahren wir aber nicht. Indess liess Ilmann während seiner Anwesenheit in Klütschefskoi und Wolkofskoi 33,450 Pud Sand gewinnen, von denen im Jahr 1806 3085 Pud auf das Pochwerk zu Pyschminskoi gebracht und davon 2382 Pud verpocht und verwaschen wurden und 6 Solotnik Gold gaben. Der Rest blieb, da dieser Sand sehr arm war, auch später von Herrmann unbenutzt, welcher 1807 Oberberghauptmann von Jekaterinburg wurde.

Was in diesen Gegenden das Aufsuchen von Goldseifen auf's Neue veranlasste, kann nicht mit Bestimmtheit angegeben werden. Wir erfahren aber, das im Jahre 1814 der Sand von Klütschefskoi, in Folge einer Aufforderung des Steigers Brusnizin, von dortigen Arbeitern wieder untersucht und goldhaltig befunden wurde, und dass man 1816 am Ural (wo?) 5 Pud und 35 Pfund Gold aus Sand gewonnen.

Zwei Jahre später, im Sommer 1818, wurde in der Nähe des Pochwerkes Pyschminskoi eine Goldseife erschürft, deren Gehalt, den amtlichen Berichten des damaligen Berghauptmanns Schleneff zufolge, sich im Durchschnitt auf $^{56}/_{96}$ Solotnik in 100 Pud Sand belief. In Folge dieser Entdeckung ergingen nun an alle Berghauptmannschaften des Ural die Befehle, ihre Reviere in kleine Bezirke mit natürlichen Grenzen zu theilen, sie petrographisch beschreiben und nach Goldsand durchsuchen zu lassen. Diess hatte den gewünschten Erfolg. Im Reviere von Kuschwa entdeckte man die ersten Goldseifen im Jahre 1821. Die Entdeckungen mehrten sich aber bald und man fing an, die Goldseifen abzubauen. Zur Prüfung der Verhältnisse an Ort und Stelle und zu einer geregelten Anordnung des Betriebes wurde von dem Kaiser Alexander im Jahre 1823 eine besondere Commission in Jekaterinburg ernannt, welche aus den Bergintendanten von Jekaterinburg, Kuschwa und Slataust bestand und den Senateur Soimonoff zum Präsidenten erhielt. In der dieser Commission gegebenen Instruction wurde

Digitized by Google

das Aufsuchen von Goldseifen besonders angelegentlich empfohlen und darauf hingewiesen, dass man mit Gewissheit auch am Ural goldführenden Flusssand entdecken werde, wie er in Potosi und Brasilien sich findet. Schon im März desselben Jahres schickte der Berghauptmann von Slataust, Tatarinoff, 22 Solotnik Waschgold nach Petersburg, worunter ein Stück von 4½ Solotnik an Gewicht. Der Sand, aus dem man es gewonnen, war bei der Kupferhütte Miass und in deren Umgegend entdeckt worden. Aus Bogoslofsk ging nach wenigen Monaten vom dortigen Bergintendanten Ferifereff die Nachricht ein, dass man an der Turja und bei dem Bergwerke Petropawlofskoi Goldsand gefunden habe.

Beresofskoi aber lieferte für das erste Semester 1823 bereits 12 Pud Waschgold.

Bald verbreiteten sich nun die Entdeckungen auch auf die Besitzungen der Privaten. Im August 1823 berichtete das Bergamt von Perm, dass in dem Bergreviere von Nishne Tagilsk des Geheimenraths Demidoff, im Bette mehrerer Flüsschen, Goldseifen angetroffen wären; auch erhielt man schon damals Nachricht vom Vorkommen des Platins mit Waschgold. So wurden also die ersten Goldsandlager des Ural im Jahre 1774 durch einen Zufall entdeckt, diese Entdeckung durch Ilmann und den Steiger Brusnizin weiter verfolgt, bis man endlich im Jahre 1818 die ganze Wichtigkeit derselben erkannte und Anordnungen zu ihrer Benutzung traf.

Literar. Nachweisungen.

Annalen der Pharmacie. Bd. XXXII. Heft 1. October 1839.

Zur Bildungsgeschichte des Brechweinsteins. Von Knapp.

Der Milchsaft des Giftlattichs. Untersucht von Walz.

Ueber Bestimmung des Kohlensäure- und Schwefelwasserstoffgehalts der Mineralquellen.

Ueber einige Zersetzungsproducte des Terpentinöls in höherer Temperatur und durch Schwefelsäure. Von W. Richter.

Verkauf von Kupferoxyd. (Reines zur Analyse zu haben 5 Pfd. zu 1½ Thlr. (Unter dieser Quantität wird es nicht abgelassen.) Addr. Hrn. Hammer-Inspector Stamm a. d. kurfürstl. Messinghof bei Cassel.)

Annalen der Physik, von Poggendorff. 1839. Nr. 12.

Chem. Untersuchung eines Antimonerzes von Nertschinsk. V. Brüel.

Ueber d. Dysodil als Product aus Infusorienschalen. V. Ehrenberg.

Ueber die Fällung einiger Metalloxyde durch Wasser. Von H. Rose.

Ueber die Zusammensetzung des Eläoliths. Von Bromeis.

Digitized by Google

LII.

Ueber Caseïn und Caseate.

Von

J. FRANZ SIMON.

Das *Caseïn* habe ich zum Gegenstand einer Reihe von Versuchen gemacht, von denen ich eine kurze Mittheilung aus meinem so eben erschienenen Werke: *„Angewandte medicinische Chemie bei Fortner, Berlin 1840,“* für die Leser dieses Journals hier niederlege. Man bezeichnet den Stoff im Allgemeinen als Caseïn, dessen saure Lösung von Kaliumeisencyanür, dessen neutrale von Essigsäure und Milchsäure und, enthält sie Milchzucker, auch von Kälberlaab gefällt wird und die beim Erhitzen sich mit einer Haut überzieht, welche in Wasser nicht oder unvollkommen, leicht in Essigsäure gelöst wird. Diese Reactionserscheinungen beobachtet man nicht allein beim Käsestoff der Kuhmilch und Frauenmilch, sondern auch beim Globulin und bei dem von mir nachgewiesenen Stoff, der mit Eiweiss zusammen die Krystalllinse constituirt und den ich somit Caseïn der Krystalllinse genannt habe; vielleicht wäre aber der Ausdruck *Krystallin* wegen seiner Kürze vorzuziehen. Diese verschiedenen Caseïnarten weichen in ihren Eigenschaften unter einander ziemlich ab; so ist es bekannt, dass das Caseïn der Frauenmilch von Säuren weniger vollkommen niedergeschlagen wird als das der Kuhmilch, dass es von Kälbermagen sehr unvollkommen gefällt wird, was ich zum Theil auf Rechnung des grösseren Alkaligehaltes der Frauenmilch schiebe. Alle Caseïnarten sind in Spiritus etwas löslich, und zwar viel mehr in heissem als in kaltem, daher sich die heisse klare Lösung beim Erkalten trübt; am löslichsten ist das der Krystalllinse. Ich werde kurz die Bereitungsart und die vorzüglichsten Eigenschaften des Caseïns der Krystalllinse und des Globulins nach meinen Erfahrungen anführen.

Das Caseïn der Krystalllinse stelle ich dar, indem ich die Krystalllinse so fein wie möglich durch Reiben zertheile und in Wasser löse. Durch Kochen wird alsdann das Albumin coa-

gulirt, das Ganze zur Trockne abgedampft und das feine weisse Pulver einige Male mit kochendem Aether extrahirt. Man kocht nun mit Alkohol von 0,925 aus, so lange sich dieser beim Erkalten noch trübt. In dem Alkohol ist nun das Caseïn gelöst. Man verdampft den Alkohol und fügt Wasser hinzu, um das Caseïn in Wasser zu lösen, worauf man, nachdem filtrirt worden, eine klare Flüssigkeit erhält, die sich beim Abdampfen mit einer Haut von coagulirtem Caseïn überzieht. Das Caseïn ist getrocknet ein weisses Pulver, das sich, wie alle Caseïnarten, nicht wieder vollkommen in Wasser löst, da ein Theil in coagulirten Zustand übergegangen ist. In starkem oder absolutem Alkohol ist es unlöslich, löslich in verdünntem und ungleich stärker in kochendem als in kaltem. Mit Kälberlaab zusammen der Brutwärme ausgesetzt, coagulirt es nicht; fügt man aber eine concentrirte Lösung von Milchzucker hinzu, so erfolgt nach 5—6 Stunden eine Fällung des Caseïns, und zwar nicht wie durch Säuren in Flocken, sondern als zusammenhängende Masse. Die Flüssigkeit reagirt dann sauer und riecht nach saurer Milch. Gegen Reagentien verhält es sich im Allgemeinen wie das Caseïn der Kuhmilch, ist aber noch empfindlicher gegen verdünnte Säuren, besonders gegen Essigsäure, Milch- und Schwefelsäure. Fette Oele und Kreosot coaguliren es zum Theil, erstere wahrscheinlich in der Art, dass sich um jedes Fettkügelchen eine Hülle von coagulirtem Caseïn bildet, daher denn die Oelkügelchen nicht zusammenfliessen können, wie diess auch bei der Milch der Fall ist, wo ich die Hüllen mit dem Mikroskope nachgewiesen habe *(Froriep's Notizen)*.

Das Globulin oder Caseïn des Blutes habe ich nie ganz von Hämatin befreit darstellen können. Die Methode, deren ich mich bediene, um es so viel wie möglich von dem Blutfarbstoffe zu befreien, ist folgende. Das faserstofffreie Blut wird gekocht, um das Albumin zu coaguliren, und zur Trockne eingedampft. Aus dem zu Pulver geriebenen Rückstande zieht man mit kochendem Aether das Fett und kocht dann einige Male mit Alkohol von 0,915 aus. Diese alkoholische, heiss klare, beim Erkalten aber sich trübende Lösung setzt nach einiger Zeit reichlich rothe Flocken von Globulin und Hämatin ab. Man wäscht diese Flüssigkeit mit kaltem Alkohol, um die extractiven Materien zu entfernen. Hierauf übergiesst man sie mit Alkohol von 0,845,

Digitized by Google

dem auf die Unze etwa 6—8 Tropfen Schwefelsäure zugefügt sind, und erhitzt, bis sich eine dunkelrothe Auflösung gebildet hat, welche man noch heiss in ein Gefäss giesst, das etwa das 3fache Volumen kalten Alkohols enthält. Aus dieser Lösung scheidet sich ein ziemlich weisses schwefelsaures Globulin ab, das durch nochmaliges Lösen in kochendem Alkohol von 0,925 und Zusammenmischen der heissen Lösung mit einer grösseren Quantität starken kalten Alkohols, so viel als es möglich ist, aber nicht vollkommen von Hämatin befreit wird. Es erscheint dieses schwefelsaure Globulin nun fast völlig weiss, getrocknet aber ist es ein graues Pulver, das sich in Wasser mit gelbröthlicher Farbe löst. Verbrennt man es, so erhält man eine gelbrothe, ziemlich eisenreiche Asche. Um es von Schwefelsäure zu befreien, reibt man es feucht mit sehr fein präparirtem Marmor zusammen und kocht es mit etwas destillirtem Wasser. Es giebt nun zwar seine Schwefelsäure ab, ist aber nicht löslich in Wasser, wohl aber in heissem Alkohol von 0,925; mit diesem trennt man es vom Kalk. Die alkoholische Lösung hat eine deutlich rothe Farbe, wieder ein Zeichen der Gegenwart des Hämatins. Es ist nöthig, zu bemerken, dass das von Schwefelsäure befreite Hämatin ebenfalls in Wasser unlöslich ist, sich aber in kochendem Alkohol löst. Alle die andern Eigenschaften des abgeschiedenen Globulins, wodurch es sich vom Caseïn unterscheidet, sind solche, die dem Hämatin eigenthümlich sind, so dass es wohl nicht zu gewagt ist, anzunehmen, dass die, wenn auch nur sehr geringen Mengen Hämatin Ursache dieser Erscheinungen sind. Ein anderer Umstand, der diess wahrscheinlich macht, ist die Aehnlichkeit des Globulins mit dem Caseïn der Krystalllinse und mit dem Caseïn der Milch. Es wird das Globulin nämlich von den verdünnten Säuren gefällt. Man kann auf die Art durch Essigsäure die Blutkörperchen coaguliren, und sie geben dann einen grossen Theil ihres Hämatins ab. Eine Lösung von schwefelsaurem Globulin überzieht sich beim Verdampfen mit einer sich stets erneuernden Haut wie die des Caseins. Mischt man Blut mit so viel Wasser, dass die Blutkörperchen unter dem Mikroskop nicht mehr zu erkennen sind, fügt Kalbsmagen hinzu und stellt das Ganze in die Brutwärme, so findet keine Coagulation statt. Setzt man aber eine concentrirte Lösung von Milchzucker hinzu, so tritt nach

10—12 Stunden die Coagulation ein. Es scheidet sich das Globulin theils in grossen röthlichen Flocken, theils in einer den Kalbsmagen umhüllenden Masse ab. Die Flüssigkeit enthält fast sämmtliches Hämatin gelöst, riecht nach saurer Milch und reagirt sauer. Um die Aehnlichkeit (ich sage nicht Identität) zwischen Caseïn der Milch, dem der Krystalllinse und dem Globulin, und meine ausgesprochene Meinung, dass diese Stoffe einer Familie angehören, die ich als caseïnartige Stoffe bezeichne, noch mehr hervorzuheben, untersuchte ich, wie sich das vom Milchzucker befreite Caseïn der Kuhmilch gegen Kalbsmagen verhält. Ich befreite das Caseïn auf zwei Arten vom Zucker, nämlich durch Alkohol und Schwefelsäure; das schwefelsaure Caseïn wurde mittelst Marmor zerlegt. Auf beide Weisen erhielt ich Lösungen, die einen ziemlich reichen Gehalt an Caseïn besassen; die aus dem schwefelsauren Caseïn dargestellte enthielt auch Kalk. Wurden sie mit Kalbsmagen zusammen der Brutwärme ausgesetzt, so entstand keine Coagulation. Zu einem Theile der Lösung, welche aus dem schwefelsauren Caseïn bereitet war, fügte ich Milchzucker und Kalbsmagen. Es trat nach 13 Stunden eine Fällung ein. Die Flüssigkeit reagirte sauer und enthielt kein Caseïn mehr; die ohne Milchzucker behandelte reagirte alkalisch und enthielt noch ihr Caseïn.

Aber woher kommt es, dass die Caseïn und Milchzucker enthaltende Flüssigkeit nicht sogleich, wie frische Milch, coagulirt? Ich weiss diese Frage nicht zu beantworten, aber möglicher Weise kann der Kalkgehalt hier hindernd wirken. Dass die durch Einwirkung des Kalbsmagens auf Milchzucker erzeugte Milchsäure auch in der frischen Milch die Coagulation bewirke, ist wahrscheinlich, da ein Zusatz von kaustischem Kali oder Ammoniak die Gerinnung hindert; ob aber die Erzeugung der Milchsäure das einzig wirkende Moment sei, weiss ich nicht zu sagen.

Von einer Identität der Caseïnarten kann ich nicht sprechen; die Erscheinungen aber, die sie darbieten, sind so analoge, dass man sie mit Recht, wie ich es in meiner Chemie gethan habe, in eine Gattung zusammenstellen kann.

Aufmerksamkeit verdient das Verhalten des sogenannten reinen Caseïns, welches durch Digestion des schwefelsauren Ca-

Digitized by Google

seïns, oder der Verbindung des Caseïns mit anderen Säuren mittelst kohlensaurem Kalk oder Baryt gewonnen wird. Es ist dieses keinesweges reines Caseïn, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach eine chemische Verbindung desselben mit Kalk oder Baryt. Beim Erwärmen trübt sich nach meinen Beobachtungen die Lösung des Caseïns, welche aus schwefelsaurem, milchsaurem und essigsaurem Caseïn durch Digestion mit kohlensaurem Kalk und Baryt dargestellt wurde, und klärt sich wieder beim Erkalten. Man kann diese eigenthümliche Erscheinung öfter wiederholen. Auch das durch Kalbsmagen coagulirte Caseïn gab mir, mit Marmor digerirt, eine Lösung, in der etwas Caseïn und Kalk enthalten war. Wird statt des Kalkes Baryt angewendet, so erhält man entweder kein Caseïn in der Lösung, oder so geringe Spuren, dass sie leicht dem Beobachter entgehen können; es ist jedoch in diesem Falle die Anwesenheit von Baryt ein sicheres Zeichen von dem Zugegensein des Caseïns in der Lösung. Nach meinen Beobachtungen giebt schwefelsaures Caseïn, mit Marmor oder kohlensaurem Baryt digerirt, die grösste Menge gelösten Caseïns, welches unter sichtlicher Kohlensäure-Entwickelung von der Schwefelsäure getrennt wird. Weniger Caseïn löst sich, wenn essigsaures Caseïn angewendet wird, und noch weniger bei Anwendung von milchsaurem Caseïn.

Ich habe das Blei- und Kupfercaseat aus der Kuhmilch dargestellt und untersucht. Die Methode, deren ich mich bediente, war folgende. Bei dem Bleicaseat wurde die absolut trockne Verbindung gewogen und geglüht, bis ein gelblicher Rückstand blieb, wieder gewogen und der Rückstand mit Ueberschuss von kohlensaurem Natron im Platintiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse, in Wasser gelöst, hinterlässt Bleioxyd und enthält in der Auflösung schwefelsaures und phosphorsaures Natron. Die Bestimmung dieser beiden Säuren geschah durch Baryt. Ich muss aber bemerken, dass die Quantität phosphorsaurer Baryt im Blei- und Kupfercaseat um ein wenig zu gross ausfällt; denn obgleich ich kohlensäurefreies Ammoniak anwendete und in verschlossenen Gefässen fällte, im Trichter mit aufgeschliffener Glasplatte filtrirte, so brauste der phosphorsaure Baryt doch ein wenig beim Uebergiessen mit Säuren. Das Kupfercaseat zerlegte ich so, dass ich das trockne und gewogene Caseat glühte, wog, den Rückstand mit Salpetersäure löste, das Kupfer durch kaustisches Kali fällte und aus der neutralisirten

Digitized by Google

Lösung die Schwefelsäure und Phosphorsäure auf bekanntem Wege schied und bestimmte.

Zur Zerlegung der Kupferverbindung, welche man erhält, wenn man Kuhmilch mit phosphorsaurem Kupferoxyd präcipitirt und zu der abfiltrirten Flüssigkeit so viel Spiritus setzt, als eben nöthig ist, um die hellgrün gefärbte Verbindung von organischer Materie mit Kupferoxyd etc. zu fällen (wobei das schwefelsaure Kupferoxyd, welches zugleich in der Flüssigkeit gelöst ist noch nicht niedergeschlagen wird), verfuhr ich, wie folgt: Die Verbindung wurde gewaschen, getrocknet und geglüht. Den Rückstand löste ich in Salpetersäure und fällte das Kupfer durch Schwefelwasserstoffgas. Da nun die Flüssigkeit noch Kalk, Magnesia, Phosphorsäure und Schwefelsäure enthielt, so verdampfte ich, schied die Erden durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und verfuhr dann auf bekannte Weise.

Von dem Blei- und Kupfercaseat wurden von jedem drei Analysen angestellt, die sehr annähernde Resultate gaben. *) Von der Kupferverbindung, aus der abfiltrirten Flüssigkeit durch Alkohol gefällt, konnte ich leider nur eine Analyse anstellen.

100 Bleicaseat enthalten:		100 Kupfercaseat enthalten:	
Caseïn	72,00	Caseïn	91,00
Bleioxyd	8,48	Kupferoxyd	4,03
Phosphorsaures Bleioxyd	18,38	Phosphors. Kupferoxyd	4,69
Schwefel	0,38	Schwefel	0,11.

100 Theile Caseïn würden also im Verhältniss stehen beim Bleicaseat mit 11,79 Bleioxyd und beim Kupfercaseat mit 4,428. Es sind diese Quantitäten Oxyde, betrachtet man ihren Sauerstoff, sehr annähernd Aequivalente. Dahingegen ist in dem Kupfercaseat die Quantität gefundener Phosphorsäure und Schwefelsäure nur $\frac{1}{3}$ von der, die ich im Bleicaseat auffand; und diese letztere fällt grösser aus, als sie Mulder beobachtete,

*) 0,4 Grm. Asche vom Bleicaseat gaben mir bei der ersten Analyse 0,205 phosphorsaure Baryterde, die aber, mit Salpetersäure übergossen, ein wenig brauste; bei der zweiten Analyse erhielt ich 0,200 phosphorsaure Baryterde. Die Schwefelsäure wurde einmal mit 0,040 schwefelsaurer Baryterde, das zweite Mal mit 0,039 bestimmt. Die Resultate bei der Analyse des Kupfercaseats stimmten eben so gut überein.

Digitized by Google

wogegen der Schwefel wieder der von Mulder gefundenen Menge sich nähert. Ueber die geringeren Quantitäten Phosphorsäure und Schwefelsäure, welche das Kupfercaseat im Verhältniss zu dem Bleicaseat zeigt, giebt eine Beobachtung von mir Aufklärung, die zwar schon früher gemacht, aber noch nicht gehörig verfolgt und gewürdigt worden ist. Schlägt man Milch mit schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss nieder, so findet man in der vom gefällten Caseat ablaufenden Flüssigkeit eine grosse Menge organischer Substanz.*) Ich schied diese, indem ich so lange zu der blauen abfiltrirten Flüssigkeit Alkohol von 0,833 setzte, bis sich ein flockiger voluminöser Niederschlag bildete. Da die über diesem stehende Flüssigkeit noch blau gefärbt war und da sich keine Krystalle absonderten, so schloss ich, dass das schwefelsaure Kupfer noch gelöst erhalten wurde. Aus der vom Bleicaseat ablaufenden Flüssigkeit konnte durch Alkohol nur ein sehr geringer Niederschlag erhalten werden. Die Niederschläge wurden filtrirt und mit verdünntem Alkohol gewaschen. Sie lösten sich noch feucht in Wasser; waren sie getrocknet, nicht oder sehr unvollkommen. Ich muss bedauern, dass ich nicht das Quantitätsverhältniss dieses durch Alkohol gefällten Niederschlags zu der Menge Kupfercaseat und zu dem Caseïn der angewendeten Kuhmilch bestimmte, hoffe aber später diese Arbeit wieder aufzunehmen, da es scheint, als dürften nicht unwichtige Aufschlüsse über das Wesen des Caseïns daraus resultiren.

Die Kupferverbindung fand ich folgendermaassen zusammengesetzt:

Verbrennbare Materie (Caseïn)	68,00
Kupferoxyd	1,27
Phosphorsaure Kalkerde	3,42
Schwefelsaure Kalkerde	10,98
Schwefelsaures Kupferoxyd	6,29
Schwefelsaure Magnesia	8,81.

Ich habe hierbei nämlich die Phosphorsäure an Kalkerde gebunden, darauf die übrige Kalkerde und die Magnesia an Schwefelsäure und die nun noch freie Schwefelsäure mit Kupferoxyd vereinigt, wonach dann 1,27 Kupferoxyd übrig blieb.

*) Es ist hier die Flüssigkeit gemeint, welche unmittelbar vom gefällten Caseat abfiltrirt, ohne dass ausgesüsst wird.

Digitized by Google

Von der durch Alkohol gefällten Bleiverbindung erhielt ich nur 0,2 Grm., welche beim Verbrennen 0,015 weissgelbliche Asche gaben. In dieser fand ich Blei, Kalk, Magnesia, keine Schwefelsäure und sehr wenig Phosphorsäure. Was also das Kupfercaseat weniger an Phosphorsäure und Schwefelsäure enthält, wird in der durch Alkohol gefällten Verbindung wieder gefunden, wohingegen die durch Alkohol gefällte Bleiverbindung fast frei von diesen Säuren ist. Ich stelle diese Thatsachen hin, ohne weitere Schlüsse daraus zu ziehen, die für jetzt noch voreilig sein dürften. Um sie gehörig zu würdigen, ist es nothwendig, zu untersuchen, in welchem quantitativen Verhältniss die durch Alkohol gefällte Caseïnverbindung zu dem Caseïn der Milch steht, und ob verschiedene Resultate erhalten werden, je nachdem man die Mich mit einem Ueberschuss von Metallsalz oder mit der eben erforderlichen Menge fällt.

LIII.

Ueber die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Alkohols und des Holzgeistes, so wie über mehrere Puncte der Aethertheorie.

Von

V. REGNAULT, Bergingenieur.

(Annales de Chim. et de Physique, August 1839. S. 353.)

(Beschluss der im vor. Hefte abgebrochenen Abhandlung.)

Dritter Theil.

Ueber den Schwefelwasserstoffäther und das Mercaptan.

Den Schwefelwasserstoffäther hatte man bis jetzt noch nicht erhalten. Er lässt sich sehr leicht durch doppelte Wahlverwandtschaft bereiten, indem man den Chlorwasserstoffäther auf eine weingeistige Auflösung des Einfach-Schwefelkaliums einwirken lässt. Das Einfach-Schwefelkalium wird bereitet, indem man eine weingeistige Kaliauflösung in zwei gleiche Theile theilt, den einen dieser Theile mit Schwefelwasserstoff sättigt und dieses mit dem andern vereinigt. Es ist durchaus nicht

nachtheilig, wenn ein geringer Ueberschuss von Aetzkali mit dem Einfach-Schwefelkalium gemengt ist, während ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff die Reaction complicirter machen würde. Die weingeistige Auflösung von Einfach-Schwefelkalium wird in eine mit einer Röhre und einem Recipienten versehene tubulirte Retorte gebracht. Man leitet einen Strom Chlorwasserstoffäther durch den Tubulus. Dieses Gas löst sich darin in grosser Menge auf. Wenn die Auflösung übersättigt scheint, so bringt man einige Kohlen unter die Retorte. Nach Verlauf einiger Augenblicke bildet sich ein reichlicher Absatz von Chlorkalium. Man destillirt, indem man den Strom Chlorwasserstoffäther unterhält und die weingeistige Flüssigkeit, die bei der Destillation überging, mit Wasser verdünnt, und scheidet eine auf der Oberfläche des Wassers schwimmende ätherartige Flüssigkeit ab. Diese Flüssigkeit ist Schwefelwasserstoffäther. Die weingeistige Auflösung von Einfach-Schwefelkalium kann noch eine neue Menge Schwefelwasserstoffäther geben, man braucht sie nur erkalten zu lassen, nachher sie von Neuem mit Chlorwasserstoffäther zu sättigen. Um den Schwefelwasserstoffäther zu reinigen, schüttelt man ihn zu wiederholten Malen mit Wasser, decantirt ihn nachher und destillirt ihn über einigen Stükken Chlorcalcium.

Der Schwefelwasserstoffäther hat einen sehr durchdringenden, widrigen Knoblauchgeruch, der aber bei weitem weniger abstossend ist als der des Mercaptans. Seine Dichtigkeit bei 20° beträgt 0,825. Er siedet bei 73°.

Die Analyse dieser Substanz wurde mit Kupferoxyd angestellt. Ausserdem wurde aber auch etwa 4 Zoll weit in die Verbrennungsröhre Bleiglätte gebracht, um die schweflige Säure zurückzuhalten.

I. 0,292 gaben 0,298 Wasser und 0,570 Kohlensäure.
II. 0,320 gaben 0,633 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

	I.	II.
Wasserstoff	11,11	„
Kohlenstoff	53,97	53,70.

Die Formel $C_4 H_{10}$ giebt:

Digitized by Google

10 Atome Wasserstoff	62,4	10,96
4 Atome Kohlenstoff	305,8	53,71
1 Atom Schwefel	201,2	35,33
	569,4	100,00.

Ein Versuch zur Bestimmung der Dichtigkeit seines Dampfes gab folgende Resultate:

Gewicht der Flüssigkeit	0,357 Gr.
Temperatur des Dampfes	99,6°
Volumen des Dampfes	128 Cubikcent.
Barometerstand	752 Millimeter.
Gestiegenes Quecksilber	34.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre Dampf	4,023 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	3,100.

Das Verfahren bei Verdichtung des Schwefelwasserstoffäthers ist dasselbe wie bei dem gewöhnlichen Aether. In der That findet man nach dieser Hypothese für die berechnete Dichtigkeit:

10 Vol. Wasserstoff	0,6880
4 Vol. Kohlenstoff	3,3712
1 Vol. Schwefel	2,2180
	6,2772

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{6,2772}{2} = 3,1386.$$

Wenn man bei dem Verfahren, das ich so eben zur Bereitung des Schwefelwasserstoffäthers angegeben habe, das Einfach-Schwefelkalium durch eine weingeistige Auflösung von gehörig mit Schwefelwasserstoff gesättigtem Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium ersetzt, so erhält man vollkommen reines Mercaptan, ohne Beimengung von Thialöl oder von einem andern Producte.

Diese neue Bereitungsart des Mercaptans setzt die Natur dieser Zusammensetzung ausser Zweifel. Der durch Einfach-Schwefelkalium KS zersetzte Chlorwasserstoffäther $C_4 H_{10} Cl_2$ giebt Chlorkalium und Schwefelwasserstoffäther $C_4 H_{10} S$. Derselbe Körper, durch Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium $KS + H_2 S$ zersetzt, giebt Chlorkalium und Mercaptan $C_4 H_{10} S + H_2 S$. Das Mercaptan ist folglich ein Schwefelwasserstoff-Schwefelwasserstoffäther. Es verhält sich zum Schwefelwasserstoffäther

Digitized by Google

wie der Alkohol $C_4 H_{10} O + H_2 O$ zum gewöhnlichen Aether $C_4 H_{10} O$.

Das Mercaptan zeigt übrigens die Verdichtungsart des Alkohols, wie man aus folgendem Versuche ersieht:

Gewicht der Flüssigkeit	0,310	Gr.
Volumen des Dampfes	140	Cubikcent.
Temperatur	65°	
Barometerstand	754	Millimeter.
Gestiegenes Quecksilber	22.	

Hieraus ergiebt sich:

Gewicht des Litre	2,844 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	2,188.

Die Rechnung giebt:

4 Vol. Kohlenstoff	3,3712
12 Vol. Wasserstoff	0,7756
2 Vol. Schwefel	4,4361
	8,5829

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{8,5829}{4} = 2,145.$$

Der Schwefelwasserstoffäther des Holzgeistes wird ganz wie der des Alkohols bereitet. Die Bereitung bietet nicht mehr Schwierigkeiten dar. Nur muss man den Recipienten noch stärker abkühlen, weil der Schwefelwasserstoffäther des Holzgeistes weit flüchtiger als der des Alkohols ist, wie sich schon voraussehen liess.

Der Schwefelwasserstoffäther des Holzgeistes ist eine sehr bewegliche Flüssigkeit und besitzt einen überaus widrigen Geruch. Seine Dichtigkeit bei 21° ist 0,845. Er siedet bei 41°. 0,406 gaben 0,360 Wasser und 0,579 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Wasserstoff	9,85
Kohlenstoff	39,39.

Nach der Formel $C_2 H_6 S$ erhält man:

6 Atome Wasserstoff	37,44	9,56
2 Atome Kohlenstoff	152,88	39,05
1 Atom Schwefel	201,16	51,39
	391,48	100,00.

Die Dichtigkeit seines Dampfes entspricht der des Methylenäthers. Man erhält:

6 Vol. Wasserstoff	3,41280
2 Vol. Kohlenstoff	1,68558
1 Vol. Schwefel	2,21805
	4,31643

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{4{,}31643}{4} = 2{,}158.$$

Der Versuch gab folgende Resultate:

Gewicht der Flüssigkeit	3,350	Gr.
Volumen des Dampfes	153,5	Cubikcent.
Temperatur	54,2°	
Barometerstand	765	Millimeter.
Gestiegenes Quecksilber	8.	

Hieraus ergiebt sich:

Gewicht des Litre Dampf	2,746
Dichtigkeit des Dampfes	2,115.

Wirkung des Chlors auf den Aether des Alkohols.

Malaguti hat gezeigt, dass, wenn man den Aether $C_4 H_{10} O$ der Wirkung des Chlors unterwirft und die Wirkung so lange fortsetzt, bis die Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure gänzlich aufhört, ihm 4 Atome Wasserstoff entzogen und durch 4 Atome Chlor ersetzt werden.

Andrerseits erhielt Felix d'Arcet bei der Bereitung von holländischer Flüssigkeit (*Ann. de Chimie T. LXVI, S. 198.*) eine Substanz, der er den Namen Chloräther al gab und deren Formel $C_4 H_8 Cl_2 O$ ist. Diese Substanz entsteht offenbar aus der Wirkung des Chlors auf den Aetherdampf, mit welchem der Kohlenwasserstoff stark geschwängert ist, wenn man ihn nicht durch concentrirte Schwefelsäure leitete. Das Chloräther al wird durch 2 Volumina Dampf dargestellt.

Wir haben also schon zwei auf einander folgende Producte von der Wirkung des Chlors auf den Aether $C_4 H_{10} O$.

Diese sind:

Das Chloräther al	$C_4 H_8 Cl_2 O$
Der gechlorte Aether	$C_4 H_6 Cl_4 O$.

Ich wollte mich davon überzeugen, ob die Wirkung des Chlors auf den Aether bei Entziehung dieser 4 Atome Wasserstoff stehen bliebe, und zu diesem Zwecke stellte ich folgenden Versuch an.

Digitized by Google

150 Gr. Aether, welcher mehrere Male über Chlorcalcium destillirt worden war, um ihn ganz von Wasser und Alkohol zu befreien, wurden in einen Ballon gebracht und mit trocknem Chlor behandelt. Der Ballon wurde bei der gewöhnlichen Temperatur in Wasser gebracht. Ich sah keine Nothwendigkeit ein, ihn bei einer niedrigeren Temperatur darin zu erhalten. Nach einer ungefähr zwölfstündigen Wirkung fing die Flüssigkeit sich durch einen Ueberschuss von aufgelöstem Chlor gelb zu färben an. Ich nahm dann den Ballon aus dem Wasser und setzte die Wirkung unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes fort. Nach einiger Zeit entwickelten sich an den Wänden des Ballons und in einem mit diesem Ballon in Verbindung stehenden Recipienten reichliche Krystalle. Die Flüssigkeit enthielt eine so grosse Menge dieser krystallinischen Verbindung aufgelöst, dass sie beim Erkalten reichliche Krystalle davon absetzte. Um die Wirkung des Chlors zu vollenden, wurde der flüssige Theil abgegossen und in mit trocknem Chlor angefüllte grosse Flaschen umgefüllt, welche nachher dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurden. Es wurde auf diese Weise eine neue Menge Krystalle erhalten. Um sie zu reinigen, brauchte man sie blos zwischen Löschpapier auszupressen und sie in siedendem Alkohol aufzulösen. Dieses Auflösungsmittel setzt in den ersten Augenblicken des Erkaltens ölige Tröpfchen ab, welche bei einer niedrigeren Temperatur fest werden, und nachher krystallinische Flitter. Diess ist die Substanz in dem höchsten Grade ihrer Reinheit. Diese Substanz hat beim ersten Anblicke eine vollkommene Aehnlichkeit mit dem Kohlenstoffsesquichlorür von Faraday. Sie riecht zugleich nach diesem Chlorür und nach Chloral. Ihre Schmelzbarkeit unterscheidet sich von dem Sesquichlorür, denn sie schmilzt schon bei 69°. Sie widersteht einer Temperatur von 280°, ohne zu sieden. Nach dem Erkalten bleibt die Substanz lange flüssig, sie wird zuweilen erst nach mehreren Stunden fest. Es würde demnach scheinen, dass die Substanz bei dieser hohen Temperatur eine vorübergehende isomerische Modification erlitten habe.

I. 0,993 gaben 0,006 Wasser und 0,416 Kohlensäure.

II. 1,020 gaben 0,004 Wasser und 0,429 Kohlensäure.

0,358 gaben 1,225 Chlorsilber.

Die geringe Menge Wasser ist offenbar zufällig.

Aus diesen Analysen ergiebt sich:

	I.	II.
Kohlenstoff	11,59	11,63
Chlor	84,41	„

Diese Zahlen stimmen genau mit der Formel $C_4\ Cl_{10}\ O$ d. h. mit der eines überchlorhaltigen Aethers überein, dessen ganzer Wasserstoff durch sein Aequivalent Chlor ersetzt wird. Wirklich erhält man nach dieser Formel:

4 Atome Kohlenstoff	305,76	11,67
10 Atome Chlor	2213,25	84,50
1 Atom Sauerstoff	100,00	3,83
	2619,01	100,00.

Der überchlorhaltige Aether wird zersetzt, wenn man ihn mit einer weingeistigen Kaliauflösung destillirt, und giebt ein flüssiges Product, das ich nicht untersucht habe. Die Wirkung des Chlors auf den Aether bleibt also nicht bei 4 Atomen Wasserstoff stehen, wie Malaguti, indem er bei zerstreutem Lichte operirte, gefunden hat. Unter dem Einflusse der directen Sonnenstrahlen verliert der Aether seinen ganzen Wasserstoff, welcher durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt wird. Es ist sehr wahrscheinlich, dass zwischen dem Producte $C_4\ H_6\ Cl_4\ O$ von Malaguti und dem letzten Producte, das ich beschrieben habe, Zwischenproducte $C_4\ H_4\ Cl_8\ O$ und $C_4\ H_2\ Cl_8\ O$ existiren, die zu isoliren aber fast unmöglich ist, da diese Producte sich nicht, ohne sich zu verändern, destilliren lassen.

Es ist angemessen, bei Bereitung der Producte der Wirkung des Chlors auf den Aether den letztern im Anfange des Versuches nicht zu sehr erkalten zu lassen, um dem Chlorwasserstoffäther, welcher sich in grosser Menge bildet, zu gestatten, sich zu entwickeln, sonst setzt man sich dem Uebelstande aus, sehr complicirte Producte zu erhalten, weil sich die Producte der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther und besonders das Kohlenstoffsesquichlorür $C_4\ Cl_{12}$ damit mengen, welche von dem überchlorhaltigen Aether $C_4\ Cl_{10}\ O$ abzuscheiden schwierig sein würde.

Ich fand in Uebereinssimmung mit Malaguti in den Producten der Wirkung des trocknen Chlors auf den Aether Chlor-

al. Die Bildung dieses Chlorals erklärt sich leicht, wie wir weiter unten sehen werden.

Wirkung des Chlors auf den Methylenäther $C_2 H_6 O$.

Malaguti untersuchte in seiner Abhandlung über die Wirkung des Chlors auf einige Aetherarten nicht die Wirkung, welche dieser Körper auf den einfachen Methylenäther $C_2 H_6 O$ äussert. Bei zwei Versuchen, welche in der Absicht unternommen wurden, um diese Wirkung zu studiren, zersprang der Apparat, dessen er sich bediente, und er war daher genöthigt, seine ferneren Untersuchungen aufzugeben.

Es lässt sich sehr leicht schliessen, dass, wenn das Chlor auf den Methylenäther $C_2 H_6 O$ wirkt, es ein Product giebt, dem analog das Malaguti bei dem Aether des Alkohols $C_4 H_{10} O$ erhielt, das heisst die Substanz $C_2 H_2 Cl_4 O$, welche dieser Chemiker übrigens bei den mit Chlor behandelten zusammengesetzten Methylenätherarten wiederfand. Es war mir aber von Wichtigkeit, zu wissen, ob die Wirkung des Chlors bei der Entziehung von 4 Atomen Wasserstoff stehen bleiben würde, oder ob man nicht allen Wasserstoff entziehen und ihn durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzen könne, wie diess beim Chlorwasserstoffäther stattfand.

Das Chlor äussert auf den Methylenäther eine der lebhaftesten Wirkungen, und der Versuch ist sehr schwierig, ich möchte selbst sagen gefährlich. In der That kann die geringste Nachlässigkeit bei der Operation eine Explosion veranlassen, wodurch der Apparat in tausend Stücke zerspringt. Nach mehreren fruchtlosen Versuchen behielt ich folgende Anordnung bei:

Der Methylenäther wird wie gewöhnlich erzeugt, indem man ein Gemenge von 1 Theile Holzgeist und 4 Theilen concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Das sich entwickelnde Gas wird zuerst durch eine Waschflasche geleitet, die Wasser enthält, nachher durch eine andre Flasche, in der sich eine Kaliauflösung befindet, welche die schweflige Säure und Kohlensäure zurückhalten soll, endlich durch eine lange Röhre mit Chlorcalcium, um ihm die Feuchtigkeit zu entziehen. Das Chlor ging zuerst durch eine Flasche, welche Wasser enthielt, und dann durch eine andere, worin concentrirte Schwefelsäure war,

Digitized by Google

um es zu trocknen. Die beiden Gase wurden in einen grossen Ballon mit zwei Tubulaturen und einer Spitze geleitet, denen ähnlich, welche man gewöhnlich bei der Bereitung des Aethers anwendet. Die Enden der beiden Röhren, welche die Gase in den Ballon leiten, müssen von einander entfernt sein, damit die beiden reagirenden Gase nur mit einer grossen Menge unwirksamen Gases gemengt zusammentreffen. Die Spitze des tubulirten Ballons ist in einen Vorstoss eingefügt, und das Ende des letztern, welches offen bleiben muss, befindet sich in einer gewissen Entfernung über einer mit einem Trichter versehenen Flasche, welcher die Bestimmung hat, das Product aufzusammeln. Es ist angemessen, dass die Flasche nicht mit dem Apparat verbunden ist, damit, wenn der letztere zerspringt, die vorher erhaltenen Producte nicht verloren sind.

Wenn der Apparat an einem sehr hellen Orte steht, wohin aber die directen Sonnenstrahlen nicht dringen, so vergeht oft mehr als eine Stunde, ohne dass man eine Wirkung bemerkt, obgleich die Gase sich reichlich entwickeln. Sobald aber die Reaction einmal begonnen hat, was daran erkannt wird, dass die Wände des Ballons mit Flüssigkeit benetzt werden, so wie an einer reichlichen Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure, so muss die Menge des Gases auf das sorgfältigste regulirt werden. Die Gase müssen dergestalt einströmen, dass sie sich genau zersetzen, und ausserdem ziemlich langsam, damit sich in dem Ballon keine grosse Menge des explodirenden Gemenges anhäufen kann. Strömt eins der Gase zu schnell, so muss man sogleich einen der Pfropfen des Apparates, in dem es sich bildet, wegnehmen, damit es nicht in zu grosser Menge herbeikommt. Wenn z. B. der Ballon auffallend durch einen Ueberschuss von Chlor gefärbt erscheint, indem die Entwickelung von Methylenäther nachgelassen hat, und man befördert die Entwickelung des Aethers durch einige Kohlen, so ist eine Explosion fast unvermeidlich. Mit der Chlorentwickelung muss dann sogleich angehalten werden, und man darf den Aether nur in geringer Menge zuströmen lassen, bis der Ballon entfärbt ist. Diess erreicht man leicht, wenn man von einer der Waschflaschen den Pfropfen abnimmt. Ungeachtet aller dieser Vorsichtsmaassregeln entzündet sich doch zuweilen das Chlor und brennt in dem im Ueberschusse vorhandenen Aether mit

Digitized by Google

einer rothen Flamme. Die Producte sind alsdann zerstört, und es setzt sich an den Wänden des Ballons Kohle ab. Man ist genöthigt, die Entwickelung der Gase aufhören und den Ballon, ehe man wieder anfängt, erkalten zu lassen.

Die erhaltene Flüssigkeit wird durch Destillation gereinigt. Sie ist sehr beweglich, besitzt einen erstickenden Geruch und erregt Thränen. Dieser Geruch ist ganz dem des Chlorkohlenoxydgases ähnlich. Sie verbreitet an der Luft saure Dämpfe, wahrscheinlich wegen des in der Atmosphäre enthaltenen Wassers; denn man kann sie destilliren, ohne dass sie eine Veränderung erleidet. Sie siedet bei 105°. Ihre Dichtigkeit bei 20° war gleich 1,315. Das Wasser zersetzt sie, aber sehr langsam, wenigstens bei der gewöhnlichen Temperatur, und die mit Wasser behandelte Flüssigkeit ändert ihre Zusammensetzung nicht.

I. 0,881 gaben 0,290 Wasser und 0,665 Kohlensäure.
II. 0,887 gaben 0,293 Wasser und 0,672 Kohlensäure.

Hieraus folgt:	I.	II.
Wasserstoff	3,65	3,66
Kohlenstoff	20,88	20,96
Chlor	61,53	„

Die Formel $C_2 H_4 Cl_2 O$ giebt:

4 Atome Wasserstoff	24,96	3,47
2 — Kohlenstoff	152,88	21,21
2 — Chlor	442,66	61,44
1 — Sauerstoff	100,00	13,88
	720,50	100,00.

Daher hat der Methylenäther 2 Atome Wasserstoff verloren, welche durch 2 Atome Chlor ersetzt werden, und die entstehende Substanz $C_2 H_4 Cl_2 O$, einfachchlorhaltiger Methylenäther, hat dieselbe Condensation in 2 Volum. behalten, wie der Methylenäther $C_2 H_6 O$, aus dem er entsteht. Man erhält in diesem Falle als berechnete Dichtigkeit:

4 Vol. Wasserstoff	0,2752
2 Vol. Kohlenstoff	1,6856
2 Vol. Chlor	4,8806
1 Vol. Sauerstoff	1,1026
	7,9440

$$\text{Dichtigkeit} = \frac{7,9440}{2} = 3,972.$$

Ich stellte zwei Versuche an, um die Dichtigkeit des Dampfes zu bestimmen, eine nach Gay-Lussac's Verfahren, die andere nach dem von Dumas, indem ich eine grosse Menge Flüssigkeit anwendete. Meine Absicht war, durch diese vergleichenden Versuche zu beweisen, dass die Substanz ganz gleichartig sei und dass sie durch Sieden nicht zerstört werde.

Folgendes sind die Resultate dieser beiden Versuche:

I. Gewicht der Flüssigkeit	0,399 Gr.
Volumen des Dampfes	126 Cubikcent.
Temperatur	134°
Barometerstand	768 Millimeter
Gestiegenes Quecksilber	34.
Hieraus ergiebt sich:	
Gewicht des Litre Dampf	4,884 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	3,770.
II. Ueberschuss des Gewichtes des Dampfes	1,220
Temperatur	21,2°
Barometerstand	756,5
Temperatur des Dampfes	125,3°
Volumen des Dampfes	504 Cubikcent.
Zurückbleibende Luft	0.
Hieraus ergiebt sich:	
Gewicht des Litre Dampf	5,262
Dichtigkeit des Dampfes	4,047.

Die in dem Ballon zurückbleibende Flüssigkeit wurde analysirt.

0,826 gaben 0,254 Wasser und 0,615 Kohlensäure.

Hieraus ergiebt sich:

Wasserstoff	3,42
Kohlenstoff	20,59.

Der einfachchlorhaltige Methylenäther wird noch leicht vom Chlor an einem sehr hellen Orte angegriffen. Im Sonnenlichte ist die Wirkung so lebhaft, dass eine Entzündung stattfinden kann. Der Methylenäther verliert nach und nach seinen ganzen Wasserstoff und wandelt sich endlich in überchlorhaltigen Methylenäther $C_2\ Cl_6\ O$ um. Hierbei aber zeigt sich ein Umstand, der mich lange in Verlegenheit gesetzt hat. In der That sahen wir bei allen vorhergehenden Producten immer den Siedepunct je nach dem Maasse steigen, dass Chlor eine grös-

sere Menge Wasserstoff ersetzt. Diess findet beim Methylenäther nicht statt. Der doppeltchlorhaltige Methylenäther ist weniger flüchtig als der einfachchlorhaltige. Der überchlorhaltige Aether $C_2 Cl_6 O$ aber ist flüchtiger als alle vorhergehende. Diese Anomalie lässt sich leicht erklären, wie wir sogleich sehen werden.

Der doppeltchlorhaltige Methylenäther hat einen Geruch, analog dem des einfachchlorhaltigen Methylenäthers, nur ist er nicht so stark. Seine Dichtigkeit bei 20° ist 1,606. Er siedet gegen 120°. Dieser Siedepunct ist nicht genau.

I. 0,705 gaben 0,073 Wasser und 0,330 Kohlensäure.
II. 0,787 gaben 0,077 Wasser und 0,375 Kohlensäure.
0,331 gaben 1,032 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich:	I.	II.
Wasserstoff	1,15	1,10
Kohlenstoff	12,95	13,18
Chlor	„	76,92.

Die Formel $C_2 H_2 Cl_4 O$ giebt:

2 Atome Wasserstoff	12,48	1,09
2 Atome Kohlenstoff	152,88	13,28
4 Atome Chlor	885,30	76,94
1 Atom Sauerstoff	100,00	8,69
	1150,66	100,00.

Die Dichtigkeit des Dampfes von doppeltchlorhaltigem Methylenäther betrug 6,367 nach folgenden Resultaten

Gewicht der Flüssigkeit	0,452
Volumen des Dampfes	95 Cubikcent.
Temperatur	165°
Barometerstand	763 Millimeter
Gestiegenes Quecksilber	63.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre Dampf	8,278
Dichtigkeit des Dampfes	6,367.

Die Berechnung giebt:

2 Vol. Wasserstoff	0,1376
2 Vol. Kohlenstoff	1,6856
4 Vol. Chlor	9,7612
1 Vol. Sauerstoff	1,1026
	12,6870

$$\text{Dichtigkeit} = \frac{12{,}6870}{2} = 6{,}3485.$$

Der doppeltchlorhaltige Methylenäther $C_2 H_3 Cl_4 O$ zeigt also noch die Condensation in 2 Volum. des ursprünglichen Methylenäthers $C_2 H_6 O$.

Der doppeltchlorhaltige Methylenäther verliert das, was ihm von Wasserstoff übrig bleibt, wenn man ihn unter dem Einflusse des Sonnenlichtes mit Chlor behandelt, und wandelt sich in überchlorhaltigen Methylenäther $C_2 Cl_6 O$ um. Da aber dieses letztere Product ziemlich flüchtig ist, so ist es schwer zu vermeiden, dass nicht eine beträchtliche Menge Substanz von dem Gasstrome mit fortgerissen wird.

Der überchlorhaltige Methylenäther hat einen äusserst starken und erstickenden Geruch. Seine Dichtigkeit ist 1,594. Er siedet gegen 100°. Sein Siedepunct wurde nicht genau aufgesucht.

0,854 gaben 0,012 Wasser und 0,295 Kohlensäure.
0,331 gaben 1,122 Chlorsilber.

Hieraus lässt sich ableiten:

Wasserstoff	0,15
Kohlenstoff	9,55
Chlor	83,62.

Die Rechnung giebt:

2 Atome Kohlenstoff	152,88	9,66
6 Atome Chlor	1327,98	83,99
1 Atom Sauerstoff	100,00	6,35
	1580,86	100,00.

Die Dichtigkeit seines Dampfes betrug 4,670 nach folgenden Resultaten:

Gewicht der Flüssigkeit	0,501
Volumen des Dampfes	126 Cubikcent.
Temperatur	128°
Barometerstand	764
Gestiegenes Quecksilber	34.

Hieraus folgt:

Gewicht des Litre	6,072
Dichtigkeit des Dampfes	4,670.

Die Rechnung giebt:

Digitized by Google

2 Vol. Kohlenstoff	1,6856
6 Vol. Chlor	14,6418
1 Vol. Sauerstoff	1,1026
	17,4300

$$\text{Berechnete Dichtigkeit} = \frac{17{,}4300}{4} = 4{,}360.$$

Der überchlorhaltige Methylenäther hat daher nicht mehr die Condensation in 2 Volum. Methylenäther beibehalten, was ihm eine Dichtigkeit = 8,715 gegeben haben würde. Seine Molecüle haben sich von einander entfernt und sich in 4 Volum. erweitert. Diese Entfernung der Molecüle von einander erklärt sehr gut, warum der Siedepunct des dreifachchlorhaltigen Aethers niedriger ist als der des zweifachchlorhaltigen.

Der Versuch gab als Dichtigkeit des Dampfes des überchlorhaltigen Methylenäthers eine sehr hohe Zahl. Diess hängt von der Anwesenheit einer geringen Menge doppeltchlorhaltigen Methylenäthers ab. Um diese geringe Menge doppeltchlorhaltigen Aethers zu zerstören, brachte ich das, was mir von der Flüssigkeit übrig blieb, in eine grosse mit trocknem Chlor angefüllte Flasche, welche nachher dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Nach einer zweitägigen Insolation nahm ich die Flüssigkeit weg und analysirte sie, nachdem ich sie über Quecksilber destillirt hatte.

I. 0,956 gaben 0,005 Wasser und 0,312 Kohlensäure.
II. 0,995 gaben 0,006 Wasser und 0,352 Kohlensäure.
III. 0,974 gaben 0,007 Wasser und 0,320 Kohlensäure.
I. 0,446 gaben 1,535 Chlorsilber.
II. 0,415 gaben 5,435 Chlorsilber.

Hieraus folgt:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	9,09	9,04	9,08
Chlor	84,91	85,30	„

Diese Versuche scheinen anzuzeigen, dass das Chlor, nachdem es dem Methylenäther den Wasserstoff entzogen und seine Stelle eingenommen hat, noch fähig ist, den Sauerstoff auszutreiben und ihn zu ersetzen, so dass das Endproduct der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ sein würde, den wir durch die Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther des Holzgeistes erhalten haben. Unglücklicher Weise blieb mir keine Substanz mehr

Digitized by Google

übrig, um diese Wirkung, welche äusserst langsam vor sich zu gehen scheint, noch weiter zu studiren, und was ich davon gesagt habe, darf nur als Vermuthung betrachtet werden.

Wirkung des Chlors auf den Schwefelwasserstoffäther des Alkohols.

Der Schwefelwasserstoffäther wird vom Chlor stark angegriffen, unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure. Er entzündet sich, wenn man ihn in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt.

30 Grammen Schwefelwasserstoffäther wurden in eine grosse, ganz trockne Flasche gebracht, welche nachher mit Chlor angefüllt wurde. Dieses Gas wurde in kurzer Zeit absorbirt, indem die Flasche dem zerstreuten Lichte ausgesetzt war, und es entwickelte sich viel Chlorwasserstoffsäure. Sie wurde von Neuem mit trocknem Chlor gefüllt, nachdem man sie einem lebhafteren Lichte ausgesetzt hatte. Diese Operationen wurden mehrere Male nach einander wiederholt. Als keine Wirkung an dem zerstreuten Lichte mehr stattfand, wurde die Flasche in das Sonnenlicht gebracht, und die Flüssigkeit blieb so in einem Ueberschusse von Chlor mehrere Tage der Sonne ausgesetzt, worauf die Entwickelung von Chlorwasserstoff gänzlich aufgehört hatte.

Der Schwefelwasserstoffäther hatte sich in eine gelbe ölige Flüssigkeit von einem äusserst stinkenden und anhaltenden Geruche verwandelt, welche gegen 160° in's Sieden kam, aber bei der Destillation eine merkliche Veränderung erlitt.

Die aus der Flasche gebrachte Flüssigkeit wurde vierundzwanzig Stunden im luftleeren Raume über eine concentrirte Auflösung von Aetzkali gestellt.

Die Dichtigkeit dieser Flüssigkeit betrug 1,673 bei einer Temperatur von 24°.

I. 0,714 gaben 0,060 Wasser und 0,332 Kohlensäure.
II. 1,090 gaben 0,080 Wasser und 0,494 Kohlensäure.
0,500 gaben 1,550 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich:

	I.	II.
Wasserstoff	0,93	0,81
Kohlenstoff	12,86	12,54
Chlor	76,48	„

Digitized by Google

Diese Resultate leiten auf die Formel $C_4 H_3 Cl_8 S$, welche die eines vierfachchlorhaltigen Schwefelwasserstoffäthers ist. Wirklich erhält man nach dieser Formel:

2 Atome Wasserstoff	12,48	0,55
4 Atome Kohlenstoff	305,76	13,34
8 Atome Chlor	1770,56	77,31
1 Atom Schwefel	201,16	8,80
	2289,96	100,00.

Ich versuchte die Dichtigkeit des Dampfes dieser Substanz zu bestimmen, welche auch nur annäherungsweise zu erhalten von Wichtigkeit gewesen sein würde. Obgleich aber die Temperatur nur sehr wenig den Siedepunct der Flüssigkeit überstiegen hatte, so hatte sich doch die Substanz verändert. Sie war braun geworden und entwickelte Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure.

Dieser Aether verliert daher durch längere Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes 8 Atome Wasserstoff, welche durch 8 Atome Chlor ersetzt werden. — Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Schwefelwasserstoffäther die intermediären Zustände durchläuft:

$C_4 H_3 Cl_2 S$
$C_4 H_2 Cl_4 S$
$C_4 H_4 Cl_8 S$.

Ich suchte eines dieser Producte zu bereiten, in der Hoffnung, die Dichtigkeit seines Dampfes bestimmen zu können; denn es lag mir daran, zu wissen, ob die Verdichtung des Schwefelwasserstoffäthers zu 2 Volumen in den davon abgeleiteten Producten sich erhalte. Unglücklicher Weise gelang ein Versuch nicht, bei dem ich mehr als 100 Grammen Schwefelwasserstoffäther mit einem Chlorstrome behandelte. Die Substanz zersetzte sich durch allzugrosse Steigerung der Temperatur, die bei der Reaction stattgefunden hatte, und der Geruch dieser Substanzen ist so fürchterlich stinkend, dass ich nicht den Muth hatte, wieder anzufangen.

Wirkung des Chlors auf den Schwefelwasserstoffäther des Holzgeistes.

Das Chlor greift den Schwefelwasserstoffäther des Holz-

Digitized by Google

geistes sehr leicht an. Man ist genöthigt, im Anfange des Versuches die Flüssigkeit erkalten zu lassen, um eine Zersetzung der Substanz zu vermeiden. Wenn das Chlor einige Zeit gewirkt hat, so bildet sich auf dem Boden des Gefässes eine Schicht von einer öligen gelben Flüssigkeit, deren Menge beständig zunimmt, bis die farblose und fliessende Flüssigkeit ganz verschwunden ist. Der Schwefelwasserstoffäther hat sich alsdann sehr wahrscheinlich in sein erstes chlorhaltiges Product verwandelt. Aber dieses Product ist nicht sehr stabil und lässt sich nicht destilliren, ohne sich zu verändern. Das Chlor greift es unter Entwickelung von Chlorwasserstoffsäure stark an. Ich brachte einfachchlorhaltigen Schwefelwasserstoffäther in eine mit trocknem Chlor angefüllte grosse Flasche und liess das Chlor am Sonnenlichte ganz auswirken. Die entstehende Flüssigkeit hatte einen äusserst stinkenden Geruch und liess sich destilliren, ohne sich zu verändern. Bei der Analyse gab sie nur 0,17 Wasserstoff und 8,4 Kohlenstoff. Es ist demnach sehr wahrscheinlich, dass der Schwefelwasserstoffäther des Methylens seinen ganzen Wasserstoff verliert, welcher durch sein Aequivalent Chlor ersetzt wird.

Die Zusammensetzung des überchlorhaltigen Schwefelwasserstoffäthers $C_2\ Cl_6\ S$ ist:

2 Atome Kohlenstoff	152,88	9,13
6 Atome Chlor	1327,86	78,91
1 Atom Schwefel	201,16	11,96
	1681,90	100,00.

Ich bedaure, dass ich auf keine vollständige und befriedigendere Weise die Producte der Wirkung des Chlors auf den Schwefelwasserstoffäther habe studiren können. Man stösst aber bei diesem Studium auf sehr grosse Schwierigkeiten. Die vorzüglichste ist der stinkende und äusserst schädliche Geruch dieser Producte. Es war mir unmöglich, diesen Geruch eine halbe Stunde hindurch auszuhalten, ohne mich sehr unwohl zu fühlen.

Ueber das unlösliche Chloral.

Bekanntlich verwandelt sich das Chloral, wenn es in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlassen wird, allmählig in eine weisse, amorphe, porcellanartige Substanz, die in Wasser unlöslich ist und die Liebig unlösliches Chloral genannt hat.

Digitized by Google

Die mit dieser Substanz angestellten Analysen leiteten auf eine seltsame Formel, die sich nicht auf eine rationelle Weise von der Formel des gewöhnlichen Chlorals, durch welche es erzeugt wurde, ableiten lässt. Ich habe das Studium dieser Substanz wieder vorgenommen und mich überzeugt, dass das unlösliche Chloral genau dieselbe Zusammensetzung wie das wasserfreie hat, dass folglich dieses letztere nur eine einfache isomerische Modification erleidet.

Das von mir untersuchte unlösliche Chloral war aus einem sehr reinen wasserfreien Chloral entstanden, welches zu Dumas's Versuchen gedient hatte und das seit dieser Zeit in der Sammlung chemischer Producte der polytechnischen Schule aufbewahrt worden war. Fast die ganze Substanz war fest geworden. Es blieben nur einige Tropfen Flüssigkeit übrig, welche beim Zusetzen von etwas Wasser krystallisirten, kurz, die alle Charaktere des gewöhnlichen Chlorals zeigten.

I. 0,996 dieses unlöslichen Chlorals, an der Luft getrocknet, gaben 0,088 Wasser und 0,572 Kohlensäure.

II. 0,967 bei einer Temperatur von 120° getrocknetes Chloral gaben 0,570 Kohlensäure.

III. 0,998 gehörig mit Wasser gekocht, gewaschen, nachher bei 120° getrocknet, gaben 0,088 Wasser und 0,592 Kohlensäure.

IV. 0,997 gaben 0,087 Wasser und 0,587 Kohlensäure.
0,493 gaben 1,417 Chlorsilber.

Hieraus ergiebt sich:

	I.	II.	III.	IV.
Wasserstoff	0,98	„	0,98	0,97
Kohlenstoff	16,01	16,30	16,40	16,35
Chlor	70,90	„	„	„

Die Zusammensetzung des gewöhnlichen Chlorals ist:

2 Atome Wasserstoff	12,50	0,70
4 Atome Kohlenstoff	305,74	16,55
6 Atome Chlor	1327,92	71,93
2 Atome Sauerstoff	200,00	10,82
	1846,16	100,00.

Die Identität der Zusammensetzung dieser beiden Substanzen kann übrigens auf eine sehr einfache Weise dargethan werden. Man bringt einige Stücke unlösliches Chloral in eine

an dem einen Ende verschlossene Heberröhre und zieht den offenen Theil an der Lampe aus. Indem man den Theil der Röhre, welcher die Substanz enthält, in einem Oelbade erhitzt, dessen Temperatur man bis auf 200° oder 250° treibt, läuft bald an den Wänden eine Flüssigkeit herab, welche sich in den andern Schenkel der Röhre begiebt und nichts Anderes als gewöhnliches, ganz reines Chloral ist. Das unlösliche Chloral kann auf diese Weise vollständig destillirt und in gewöhnliches Chloral umgewandelt werden.

Ueber das süsse Weinöl.

Mit diesem Namen sind wahrscheinlich sehr verschiedene Substanzen bezeichnet worden. Was ich hier sage, gilt nur von der öligen Substanz, welche sich bei der Aetherbereitung im Grossen abscheidet, wenn man den Aether über Kalk destillirt. Von dieser Substanz werden folgende Charaktere angegeben: Sie ist eine gelbe Flüssigkeit von der Consistenz des Olivenöls, von 0,917 spec. Gew., die bei 280° siedet. Diese Charaktere beziehen sich aber nur auf die unreine Substanz. Sie kann als eine sehr fliessende und vollkommen farblose Flüssigkeit erhalten werden. Man braucht das rohe Oel blos einmal oder zweimal über gebranntem Kalk, nachher ein drittes Mal mit Kalium zu destilliren.

Das süsse Weinöl hat grosse Verwandtschaft zu Sauerstoff, es absorbirt ihn schnell, verharzt sich, und das sich in dem unveränderten Oele auflösende Harz färbt dasselbe gelb und macht es klebrig. Eine kleine Menge süsses Oel, in eine Sauerstoff enthaltende Röhre gebracht, absorbirte davon in einigen Tagen sein fünfunddreissigfaches Volumen. Diese Substanz muss daher in sehr gut verkorkten Flaschen, oder noch besser in an der Lampe verschlossenen Röhren aufbewahrt werden.

Das reine Weinöl siedet gegen 285°. Seine Dichtigkeit ist 0,987 bei einer Temperatur von 17°.

I. 0,284 gaben 0,301 Wasser und 0,909 Kohlensäure.
II. 0,3003 gaben 0,316 Wasser und 0,958 Kohlensäure.
III. 0,293 gaben 0,307 Wasser und 0,935 Kohlensäure.

Hieraus folgt:

Digitized by Google

	I.	II.	III.
Wasserstoff	11,77	11,69	11,64
Kohlenstoff	88,50	88,23	88,23
	100,27	99,92	99,87.

Diese Analysen gaben folgende Verhältnisse:

8 Atome Wasserstoff	49,92	11,55
5 Atome Kohlenstoff	382,20	88,45
	432,12	100,00.

Diess ist dasselbe Verhältniss, wie bei dem Terpentinöl.

Die Dichtigkeit des Dampfes dieses Oeles kann nach Dumas's Verfahren sehr leicht bestimmt werden. Man braucht den Ballon blos vorher mit Kohlensäure anzufüllen. Denn bei einer hohen Temperatur würde das Oel durch den Sauerstoff der im Ballon enthaltenen Luft schnell verharzt werden.

Folgendes sind die Resultate zweier Operationen:

	I.	II.
Ueberschuss des Gewichtes des Dampfes	0,888	1,409
Temperatur	16°	17°
Barometerstand	761 Millim.	762 Millimeter.
Temperatur des Dampfes	350°	325°
Rauminhalt des Ballons	215,3 Cubikc.	311 Cubikc.
Zurückbleibendes Gas	0,5	0.
Hieraus ergiebt sich:		
Gewicht des Litre Dampf	12,190 Gr.	12,429 Gr.
Dichtigkeit des Dampfes	9,391	9,561.

Die Rechnung giebt:

10 Vol. Dampf von Kohlenstoff	8,4279
16 Vol. Wasserstoff	1,1006
Berechnete Dichtigkeit =	9,5285.

Dies e Dichtigkeit ist genau das Doppelte von der des Terpentinöls.

Nun kennen wir aber schon einen Kohlenwasserstoff, welcher mit dem Terpentinöl isomerisch ist und welcher eine doppelte Verdichtung darstellt. Diess ist das Petrolen, das Boussingault aus den Erdharzen ausgezogen hat, und das er als ihren flüssigen Grundstoff betrachtet. Vergleicht man die Eigenschaften, welche Boussingault seinem Petrolen beilegt, mit

denen des Weinöles, so kann man keinen Augenblick an der Identität dieser Substanzen zweifeln. Wirklich beträgt

die Dichtigkeit des Weinöls bei 17° 0,897,
die Dichtigkeit des Petrolens bei 21° 0,891.
Das Weinöl siedet gegen 285°.
Das Petrolen siedet gegen 280°.

Die chemischen Reactionen dieser beiden Substanzen sind sich in allen Stücken ähnlich.

Das süsse Weinöl, wenigstens das, von dem hier die Rede ist, zeigt daher eine sehr complexe Zusammensetzung. In der That, wenn man annimmt, dass das Atom durch 4 Volum. Dampf dargestellt wird, so erhält man als Formel für dasselbe C_{40} H_{64}. Es ist demnach ganz und gar nicht wahrscheinlich, dass diese Substanz aus dem Alkohol entstehe. Mir scheint die Annahme weit rationeller, dass sie aus den dem Alkohol beigemengten Oelen herrührt, welche aus den der Gährung unterworfenen Substanzen abstammen.

Ich stellte mehrere Versuche an, um das leichte Weinöl von Sérullas zu bereiten, indem ich das angegebene Verfahren genau befolgte. Es gelang mir aber nicht, selbst wenn ich mit mehr als einem Kilogramm Alkohol auf einmal arbeitete, um mir eine hinlängliche Menge von dieser Substanz zu Anstellung einer Analyse zu verschaffen. Es geschah sogar mehrere Male, dass, wenn das schwere Oel mit einer Kaliauflösung in eine Röhre gebracht wurde, welche nachher an der Lampe verschlossen und dann geschüttelt wurde, diese Substanz sich ganz auflöste und nicht der geringste Tropfen Oel in der Röhre zurückblieb.

Uebrigens sind die hier gegebenen Bemerkungen über das süsse Weinöl sehr unvollständig. Sie schliessen sich an eine Arbeit über die Kohlenwasserstoffe von Sérullas und das schwere Weinöl an. Ich gab sie aber auf, als ich erfuhr, dass mehrere Chemiker sich mit demselben Gegenstande beschäftigten.

Schlussfolgerungen.

Nach der Natur der Producte, welche das Chlor mit dem Chlorwasserstoffäther giebt, schloss ich im Anfange dieser Abhandlung, dass dieser Aether kein ölbildendes Gas enthalten

Digitized by Google

könnte. Die Theorie, welche dieses Gas als das Radical der Aetherverbindungen betrachtet, müsste daher nach meiner Meinung aufgegeben werden.

Wir wollen jetzt sehen, wie diese Reactionen sich nach der Aethyltheorie erklären lassen. Nach dieser Theorie ist

der Chlorwasserstoffäther $C_4 H_{10} . Cl_2$.

Die Producte, die durch die Wirkung des Chlors daraus entstehen, erhalten folgende Formeln:

$C_4 H_8 Cl_2 . Cl_2$
$C_4 H_6 Cl_4 . Cl_2$
$C_4 H_6 Cl_6 . Cl_2$
$C_4 H_2 Cl_8 . Cl_2$
$C_4 Cl_{10} . Cl_2$,

d. h. bei allen diesen Producten müssen 2 Atome Chlor sich in einem von dem der andern verschiedenen Verbindungszustande befinden. Aber keine chemische Reaction dient dieser Thatsache zur Stütze. Die ersten dieser Producte können über Kalium destillirt werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. In keinem Falle geben sie einen Theil ihres Chlors ab. Sie geben das ganze Chlor auf einmal ab, wenn sie mit gewissen Reagentien behandelt werden, und in diesem Falle wird das Chlor gewöhnlich durch eine äquivalente Menge eines andern Körpers ersetzt. Diess geschieht, wenn sie eine lange Zeit mit einer weingeistigen Kaliauflösung gekocht werden. Das Chlor wird alsdann durch sein Aequivalent Sauerstoff ersetzt. Der Anderthalbchlorkohlenstoff ist der einzige, welcher durch die weingeistige Auflösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium eine theilweise Zersetzung erleidet. Er verliert aber in diesem Falle nicht zwei Atome Chlor, wie diess wahrscheinlich sein würde, wenn dieses Perchlorür aus einem Aethylchlorür entstünde, sondern 4 Atome, wodurch das Perchlorür aus der Aetherreihe in die des ölbildenden Gases tritt. Die einfachste Art, diese Substanzen zu betrachten und alle Verbindungen des Aethers unter dieselbe Theorie zu vereinigen, scheint mir die zu sein, dass man den Chlorwasserstoffäther nicht als ein Chlorür eines unbekannten Kohlenwasserstoffes, sondern als eine Substanz $C_4 H_{10} Cl_2$ betrachtet, welche, wenn man will, von einem hypothetischen Kohlenwasserstoffe $C_4 H_{12}$ durch Substitution von 2 Atomen Chlor an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff ent-

Digitized by Google

steht. Aber die Annahme dieses hypothetischen Kohlenwasserstoffes ist nach der von mir vorgeschlagenen Theorie ganz unnöthig.

Nach dieser Ansicht hat der gewöhnliche Aether $C_4 H_{10} O$ zur Formel, und alle Producte, die man bis jetzt vom Alkohol oder vom Aether erhalten hat, lassen sich mit der grössten Einfachheit und der grössten Wahrscheinlichkeit durch einfache Substitutionen von diesem Molecüle $C_4 H_{10} O$ ableiten, welches man als das ursprüngliche Molecül betrachten kann.

Der Aether ist in Bezug auf die Sauerstoffsäuren basisch. Er bildet bei der Verbindung mit diesen Säuren zusammengesetzte Aetherarten von der dritten Gattung, wie z. B. den Essigäther $C_4 H_{10} O + \bar{A}$, den Oxaläther $C_4 H_{10} O + C_2 O_3$ u. s. w. Ist das Wasser die Sauerstoffsäure, so erhält man $C_4 H_{10} O + H_2 O$, d. h. ein Hydrat des Aethers oder Alkohol.

Der Aether $C_4 H_{10} O$ kann sich mit doppelt so viel von einigen Säuren verbinden, als man in den zusammengesetzten Aetherarten findet. Er bildet alsdann die Säuren

Aetherschwefelsäure	$C_4 H_{10} O + 2 S O_3$
Aetherphosphorsäure	$C_4 H_{10} O + 2 P_2 O_5$
Aetherweinsäure	$C_4 H_{10} O + 2 \bar{T}$
u. s. w.	u. s. w.

Lässt man auf den Aether $C_4 H_{10} O$ oder auf sein Hydrat, den Alkohol, Chlorwasserstoffsäure reagiren, so wird der Sauerstoff O entzogen, indem er sich mit dem Wasserstoff der Wasserstoffsäure verbindet und durch eine entsprechende Menge Chlor Cl_2 ersetzt wird. Man erhält auf diese Weise den Chlorwasserstoffäther $C_4 H_{10} Cl_2$.

Der Chlorwasserstoffäther, durch eine weingeistige Auflösung von Einfach-Schwefelkalium zersetzt, wandelt sich in Schwefelwasserstoffäther $C_4 H_{10} S$ um, indem das Aequivalent Chlor Cl_2 durch sein Aequivalent Schwefel S ersetzt wird. Der Schwefelwasserstoffäther $C_4 H_{10} S$ ist in Bezug auf die Schwefelsäuren basisch, wie der gewöhnliche Aether $C_4 H_{10} O$ es in Bezug auf die Sauerstoffsäuren ist. Er verbindet sich mit Schwefelwasserstoffsäure und bildet eine dem Alkohol entsprechende Verbindung $C_4 H_{10} S + H_2 S$. Diess ist das Mercaptan. Denselben basischen Aether $C_4 H_{10} S$ findet man in Verbindung mit gewissen Schwefelmetallen bei den Mercaptiden wieder, welche die

Digitized by Google

zusammengesetzten Aetherarten des Schwefelwasserstoffäthers sind.

Wenn der Aether $C_4 H_{10} O$, oder sein Hydrat, der Alkohol, einer oxydirenden Wirkung unterworfen wird, die nicht zu stark ist oder nicht zu lange anhält, so verliert er 2 Atome Wasserstoff, welche durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt werden, und wird Aldehyd $C_4 H_8 O_2$. Wirklich zeigen Liebig's schöne Versuche, dass sich Aldehyd in diesem Falle bildet.

Wenn die oxydirende Wirkung länger anhält, so werden von Neuem 2 Atome Wasserstoff entzogen und durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt, und man erhält die Essigsäure $C_4 H_6 O_3$, welche 1 Atom Wasser aufnimmt und zum Essigsäurehydrat $C_4 H_6 O_3 + H_2 O$ wird. *)

Wir wollen jetzt zur Wirkung des Chlors übergehen.

Das Chlor giebt bei seiner Wirkung auf den Chlorwasserstoffäther $C_4 H_{10} Cl_2$ die Reihe von Producten, welche in dem ersten Theile dieser Abhandlung untersucht wurde, indem es allmählig 2 Atome Chlor an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff setzt. Man erhält auf diese Weise:

Chlorwasserstoffäther		$C_4 H_{10} Cl_2$
—	einfachchlorhaltiger	$C_4 H_8 Cl_4$
—	doppeltchlorhaltiger	$C_4 H_6 Cl_6$
—	dreifachchlorhaltiger	$C_4 H_4 Cl_8$
—	vierfachchlorhaltiger	$C_4 H_2 Cl_{10}$
—	überchlorhaltiger	$C_4 Cl_{12}$.

*) Der einer oxydirenden Wirkung unterworfene Alkohol giebt noch ein anderes Product, nämlich das Acetal, welches Liebig als einen dreifachbasischen Essigäther betrachtet. Das Studium dieses Körpers ist aber noch so unvollkommen, dass es schwierig ist, ihm die Stelle anzuweisen, die er unter den organischen Verbindungen einnehmen muss. Die Schwierigkeit ist seit Malaguti's Untersuchungen über das Formomethylal von Kane grösser geworden. Die Elementarzusammensetzung des Acetals scheint allein durch Liebig's Analysen festgestellt zu sein. Dieser Chemiker giebt ihm die Formel $C_8 H_{18} O_3$. Man kann sich diesen Körper vom Aether $C_4 H_{10} O$ auf folgende Weise abgeleitet denken: Angenommen, dass 2 Molecüle Aether sich zu einem einzigen Molecül $C_8 H_{20} O_2$ gruppiren, so verliert dieses Doppelmolecül, wenn es einer oxydirenden Wirkung unterworfen wird, 2 Atome Wasserstoff, welche durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt werden, und erzeugt das Acetal $C_8 H_{18} O_3$.

Digitized by Google

Alle diese Producte werden durch 4 Volume Dampf, wie der Chlorwasserstoffäther, der sie erzeugte, dargestellt.

Das Chlor entzieht bei seiner Wirkung auf den gewöhnlichen Aether $C_4 H_{10} O$ zuerst 2 Atome Wasserstoff, welche es durch 2 Atome Chlor ersetzt, und erzeugt das Chloräther al von Felix Darcet $C_4 H_8 Cl_2 O$. Nachher entzieht es noch 2 Atome Wasserstoff, die es durch 2 Atome Chlor ersetzt, und giebt den gechlorten Aether von Malaguti $C_4 H_8 Cl_4 O$. Das Chloräther al wird durch 2 Volum., wie der Aether, aus dem es entsteht, dargestellt. Die Dichtigkeit des gechlorten Aethers konnte nicht bestimmt werden, weil sich dieser Körper beim Sieden zersetzt.

Nach Malaguti geht die Wirkung des Chlors am zerstreuten Lichte nicht weiter. Wir sahen aber in dieser Abhandlung, dass man unter dem Einflusse des directen Sonnenlichtes allen Wasserstoff entziehen und folglich überchlorhaltigen Aether $C_4 Cl_{10} O$ erhalten kann. Es ist wahrscheinlich, dass, ehe man zu diesem Grenzpuncte gelangt, der Aether die zwei neuen Producte durchläuft:

$$C_4 H_4 Cl_6 O$$
und $C_4 H_2 Cl_8 O$.

Der Schwefelwasserstoffäther $C_4 H_{10} S$ erleidet durch das Chlor eine Zersetzung, analog der des gewöhnlichen Aethers $C_4 H_{10} O$. Wasserstoff wird allmählig als Chlorwasserstoffsäure entzogen, durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt, und man erhält endlich einen vierfachchlorhaltigen Schwefelwasserstoffäther $C_4 H_2 Cl_8 S$. Es ist sehr wahrscheinlich, dass man ihn von den intermediären Producten abscheiden und folgende Reihe bilden könnte:

Schwefelwasserstoffäther		$C_4 H_{10} S$
—	einfachchlorhaltiger	$C_4 H_8 Cl_2 S$
—	doppeltchlorhaltiger	$C_4 H_6 Cl_4 S$
—	dreifachchlorhaltiger	$C_4 H_4 Cl_6 S$
—	vierfachchlorhaltiger	$C_4 H_2 Cl_8 S$.

Wir wollen jetzt zu der Wirkung des Chlors auf den Alkohol übergehen.

Diese Reaction ist sehr complicirt und ist bis jetzt noch nicht völlig durch Versuche aufgeklärt. Man weiss blos, dass, wenn man das Chlor ganz auswirken lässt, man das Chloral

$C_3 H_2 Cl_6 O_2$ enthält. Man kann sich von dieser Reaction auf folgende Weise Rechenschaft geben:

Wir nehmen an, dass vollkommen wasserfreier Alkohol $C_4 H_{10} O + H_2 O$ und vollkommen wasserfreies Chlor angewendet werde. Die erste Wirkung des Chlors ist eine oxydirende Wirkung, das Atom Wasser wird zersetzt, es bildet sich Chlorwasserstoffsäure und sein Sauerstoff reagirt auf den Aether, indem er ihm 2 Atome Wasserstoff entzieht und sie durch Substitution ersetzt. Man erhält auf diese Weise Aldehyd $C_4 H_8 O_2$. Bekanntlich befindet sich in den ersten Producten der Wirkung des Chlors auf Alkohol eine grosse Menge Aldehyd. Da das Wasser des Alkohols auf diese Weise zerstört wird, reagirt das Chlor auf das gebildete Aldehyd, und das Endproduct, das Chloral $C_4 H_2 Cl_6 O_2$, entsteht aus der Substitution von 6 Atomen Chlor an die Stelle von 6 Atomen Wasserstoff in dem Molecül des Aldehydes $C_4 H_8 O_2$.

Offenbar werden die 6 Atome Wasserstoff nicht auf einmal entzogen, und man muss die intermediären Producte erhalten:

$$C_4 H_6 Cl_2 O_2,$$
$$C_4 H_4 Cl_4 O_2,$$

und endlich das Chloral $C H_2 Cl_6 O_2$.

Diese in veränderlichen Verhältnissen vorkommenden Gemenge der dem Chloral vorausgehenden Producte bilden die öligen Flüssigkeiten, welche unter dem Namen schwerer Salzäther bekannt sind. Diese Substanzen müssen selbst mit den Producten der Wirkung des Chlors auf den Chlorwasserstoffäther gemengt sein, welcher sich im Anfange des Versuches immer in beträchtlicher Menge bilden muss. Wirklich habe ich bei Bereitung von Chloral eine gewisse Menge von Chlorkohlenstoff $C_4 Cl_{12}$ gefunden.

Wenn der Alkohol, mit dem man arbeitet, Wasser enthält, oder wenn das zuströmende Chlor nicht vollkommen trocken ist, eine sehr schwer zu erfüllende Bedingung bei Erzeugung einer sehr grossen Menge desselben, so können alsdann die Producte noch weit complicirter sein. Man begreift leicht, dass in diesem Falle die erste oxydirende Periode des Chlors nicht bei dem Aldehyd stehen bleibt, und dass eine gewisse Menge dieser Substanz in Essigsäure umgewandelt werden muss. Diese Säure kann mit concentrirtem Alkohol Essigäther bilden,

Digitized by Google

und man erhält daher in dem Gemenge die Producte der Wirkung des Chlors auf den Essigäther. Ich will noch erwähnen, dass man nach Dumas's Erfahrung bei Behandlung von Alkohol mit einer angemessenen Menge Chlor viel Essigäther erhält.

Wir sahen im dritten Theile dieser Abhandlung, dass bei den Producten des Chlors auf den gewöhnlichen Aether $C_4 H_{10} O$ eine beträchtliche Menge Chloral $C_4 H_2 Cl_6 O_2$ gefunden wurde. Die Bildung dieses Körpers hängt davon ab, dass bei der Reaction Wasser in's Spiel kommt. In den ersten Momenten der Wirkung des Chlors auf den Aether bildet sich durch die Reaction der gebildeten Chlorwasserstoffsäure auf den Aether $C_4 H_{10} O$ viel Chlorwasserstoffäther. Diese Reaction giebt $C_4 H_{10} Cl_2$ und Wasser $H_2 O$. Jetzt befindet der der Wirkung des Chlors bei Anwesenheit von Wasser im Entstehungsmomente unterworfene Aether sich ganz in demselben Falle, als wenn er im Zustande von Alkohol wäre, und er muss daher dieselben Producte geben, d. h. zuerst Aldehyd $C_4 H_8 O_2$, nacher Chloral $C_4 H_2 Cl_6 O_2$. Wenn der beim Versuche angewandte Aether nicht vollkommen wasserfrei ist, und wenn das Chlor nicht ganz trocken ankommt, so ist es möglich, dass die Menge des gebildeten Chlorals grösser wird. Es ist gewiss, dass man bei Behandlung mit Wasser gemengten Aethers mit Chlor Producte erhält, sehr verschieden von denen, welche der trockne Aether giebt. Die zu weit vorgerückte Jahreszeit gestattete mir nicht, diese Reaction aufzuklären.

Die Wirkung des Chlors auf das Aldehyd $C_4 H_8 O_2$ wurde bis jetzt nicht studirt. Indessen scheint es nach den noch nicht publicirten Beobachtungen von Fehling, dass sich unter den Producten dieser Wirkung eine grosse Menge Chloral $C_4 H_2 Cl_6 O_2$ befindet. Wahrscheinlich ist dieser Körper das letzte Product der Wirkung, und die andern beigemengten Substanzen sind nur Producte, welche dem Chloral vorausgehen.

Die Wirkung des Chlors auf die Essigsäure $C_4 H_6 O_3 + H_2 O$ ist uns seit den letzten Versuchen Dumas's wohl bekannt. Wir wissen, dass durch längere Wirkung des Chlors die Essigsäure ihren ganzen Wasserstoff verliert, welcher durch eine entsprechende Menge Chlor ersetzt wird, und dass sie zu $C_4 Cl_6 O_3 + H_2 O$ wird. Diese neue Substanz ist äusserst merkwürdig; denn sie besitzt nicht allein saure Eigenschaften

Digitized by Google

wie die Essigsäure, aus der sie entsteht, sondern sie hat auch auf das Genaueste dieselbe Sättigungscapacität.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Essigsäure nicht auf einmal aus der Verbindung $C_4 H_6 O_3$ in die Verbindung $C_4 Cl_6 O_3$ übergeht, und dass intermediäre Verbindungen stattfinden:

$$C_4 H_4 Cl_2 O_3,$$
$$C_4 H_2 Cl_4 O_3,$$

deren Studium das höchste Interesse darbieten würde. Das Dasein dieser intermediären Verbindungen erklärt die Abweichungen sehr gut, welche Dumas lange Zeit hindurch in seinen Resultaten erhalten hat.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass alle sich an die Aetherarten anschliessende Substanzen mit grosser Einfachheit durch einfache Substitutionen von einer und derselben Molecülärgruppirung $C_4 H_{12}$ sich ableiten lassen, welche so lange constant bleibt, als sie nicht sehr heftigen Wirkungen unterworfen wird. Diese Molecülärgruppirung ist basisch wenn sie $C_4 H_{10} O$ oder $C_4 H_{10} S$ ist, fast indifferent wenn sie $C_4 H_8 O_2$ ist, und wird sauer wenn sie in $C_4 H_6 O_3$ übergeht.

Die Molecülärgruppirung des Aethers $C_4 H_{12}$ wird unter gewissen Umständen, wenn sie einer kräftigen trennenden Wirkung unterworfen wird, zerstört und geht in die Molecülärgruppirung des ölbildenden Gases $C_4 H_8$ über. Diess geschieht bei der Behandlung des Aethers oder Alkohols mit einem Ueberschusse concentrirter Schwefelsäure, oder des Chlorkohlenstoffes $C_4 Cl_{12}$ mit einer weingeistigen Auflösung von schwefelwasserstoffsaurem Kali.

Wenn das Molecül $C_4 H_8$ chemischen Agentien unterworfen wird, so giebt es eine neue Reihe von Producten, die sehr verschieden von denen sind, welche der Aether giebt. Denn diese neuen Producte zeigen beständig die Molecülärgruppirung $C_4 H_8$ statt der Molecülärgruppirung $C_4 H_{12}$.

Die Betrachtung dieser stabilen Molecülärgruppirungen scheint mir für die chemische Theorie von der grössten Wichtigkeit zu sein. Vielleicht findet man in der Folge, dass der Isomorphismus nur ein besonderer Fall davon ist.

Folgende Tabelle enthält alle Substanzen, welche sich den Aetherarten anschliessen, nach den von mir angegebenen Ansichten geordnet.

Digitized by Google

Ich unterscheide in dieser Tabelle nur zwei Arten von Aethern, die einfachen und die zusammengesetzten. Die einfachen Aether sind der gewöhnliche Aether $C_4 H_{10} O$ und alle die Aether, welche aus der Ersetzung des Aequivalentes Sauerstoff durch ein Aequivalent Schwefel, Chlor, Brom, Jod und Cyan entstehen. Sie umfassen daher alle durch die Wasserstoffsäuren gebildeten Aether.

Der gewöhnliche Aether $C_4 H_{10} O$ und der Schwefelwasserstoffäther $C_4 H_{10} S$ werden durch 2 Volum. Dampf repräsentirt, während der Chlorwasserstoffäther, Bromwasserstoffäther und Cyanwasserstoffäther durch 4 Volum. dargestellt werden. Dieser Unterschied ist dem analog, welcher bei den Wasserstoffsäuren vorkommt. Die Aequivalente des Wassers und Schwefelwasserstoffes werden durch 2 Volum. repräsentirt, während die der Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure durch 4 Volum. dargestellt werden.

Die nicht isolirten abgeleiten Verbindungen wurden mit einem Fragezeichen bezeichnet.

Digitized by Google

Tabelle der abgeleiteten Verbindungen des Aethers $C_4 H_{10} O$.

Einfache Aether.

	(2 Volum.)	(4 Volum.)
Aether	$C_4 H_{10} O$	$C_4 H_{10} Cl_2$
Schwefelwasserstoffäther	$C_4 H_{10} S$	$C_4 H_{10} Br_2$
		$C_4 H_{10} J_2$
		$C_4 H_{10} Cy_2$.

Aus $C_4 H_{10} O$ zusammengesetzte Aether.

Alkohol	$C_4 H_{10} O + H_2 O$	4 Volum.
Essigäther	$C_4 H_{10} O + \overline{A}$	4 Volum.
Oxaläther	$C_4 H_{10} O_4 + C_2 O_3$	2 Volum.
	u. s. w.	u. s. w.

Aethersäuren.

Aetherschwefelsäure	$C_4 H_{10} O + 2 S O_3$
Aetherphosphorsäure	$C_4 H_{10} O + 2 P_2 O_5$
Aetherweinsäure	$C_4 H_{10} O + 2 \overline{T}$
Aetheroxylsäure	$C_4 H_{10} O + 2 C_2 O_3$
Aetherkohlensäure	$C_4 H_{10} O + 2 C O_2$.

Aus $C_4 H_{10} S$ zusammengesetzte Aether.

Mercaptan	$C_4 H_{10} S + H_2 S$
Quecksilbermercaptid	$C_4 H_{10} S + Hg_2 S$
Bleimercaptid	$C_4 H_{10} S + Pb S$
Goldmercaptid	$C_4 H_{10} S + Au S$.

Producte der Wirkung des Sauerstoffs.

Auf den Aether $C_4 H_{10} O$.

Aether	$C_4 H_{10} O$	2 Volum.
Aldehyd	$C_4 H_8 O_2$	4 Volum.
Essigsäure	$C_4 H_6 O_3$.	

Auf den Alkohol $C_4 H_{10} O_4 H^2 O$.

Alkohol	$C_4 H_{10} O + H_2 O$
Aldehyd	$C_4 H_8 O_2$
Essigsäure	$C_4 H_6 O_3$.

Fortsetzung der Tabelle der von dem Aether $C_4 H_{10} O$ abgeleiteten Verbindungen.

Producte der Wirkung des Chlors.

Auf den Aether $C_4 H_{10} O$.

Aether	$C_4 H_{10} O$	2 Vol.
Chloräther	$C_4 H_8 Cl_2 O$	2 Vol.
Aether, doppeltchlorhaltiger	$C_4 H_6 Cl_4 O$	
	$C_4 H_4 Cl_6 O$ (?)	
	$C_4 H_2 Cl_8 O$ (?)	
Aether, überchlorhaltiger	$C_4 Cl_{10} O$.	

Auf den Schwefelwasserstoffäther $C_4 H_{10} S$.

Schwefelwasserstoffäther		$C_4 H_{10} S$
—	einfachchlorhalt.	$C_4 H_8 Cl_2 S$ (?)
—	doppeltchlorhalt.	$C_4 H_6 Cl_4 S$ (?)
—	dreifachchlorhalt.	$C_4 H_4 Cl_6 S$ (?)
—	vierfachchlorhalt.	$C_4 H_2 Cl_8 S$

Auf Aldehyd $C_4 H_8 O_2$.

	$C_4 H_6 Cl_2 O_2$ (?)
	$C_4 H_4 Cl_4 O_2$ (?)
Chloral	$C_4 H_2 Cl_6 O_2$ 4 Vol.

Auf den Chlorwasserstoffäther $C_4 H_{10} Cl_2$.

Chlorwasserstoffäther		$C_4 H_{10} Cl_2$	4 Vol.
—	einfachchlorhalt.	$C_4 H_8 Cl_4$	4 Vol.
—	doppeltchlorhalt.	$C_4 H_6 Cl_6$	4 Vol.
—	dreifachchlorhalt.	$C_4 H_6 Cl_8$	4 Vol.
—	vierfachchlorhalt.	$C_4 H_4 Cl_{10}$	4 Vol.
—	überchlorhalt.	$C_4 Cl_{12}$	4 Vol.

Auf die zusammengesetzten Aetherarten.

Auf Alkohol	$C_4 H_{10} O + H_2 O$	4 Vol.
1. Zeitr., oxydirende Wirk., Aldehyd	$C_4 H_8 O_2$	4 Vol.
2. Zeitr., Verbindung mit Chlor	$C_4 H_6 Cl_2 O_2$	(?)
	$C_4 H_4 Cl_4 O_2$	(?)
Chloral	$C_4 H_2 Cl_6 O_2$	4 Vol.
Auf den Essigäther	$C_4 H_{10} O + \dot{A}$	
Essigäther, chlorhaltiger	$C_4 H_6 Cl_4 + \dot{A}$.	

Auf Essigsäure.

Essigsäure	$C_4 H_6 O_3 + H_2 O$	
— einfachchlorhaltige	$C_4 H_4 Cl_2 O_3 + H_2 O$ (?)	
— doppeltchlorhaltige	$C_4 H_4 Cl_4 O_3 + H_2 O$ (?)	
Ueberchlorh. Säure v. Dumas	$C_4 Cl_6 O_3 + H_2 O$	4 Vol.

Digitized by Google

Die von dem Holzgeiste abgeleiteten Producte bilden eine analoge Reihe, von der alle Körper durch Substitution in dem Molecül $C_2 H_6 O$, welches das des Methyläthers ist, erhalten werden können.

Wenn der Holzgeist einer oxydirenden Wirkung unterworfen wird, so wandelt er sich sogleich in Ameisensäure $C_2 H_2 O_3$ durch Substitution von 2 Atomen Sauerstoff an die Stelle von 4 Atomen Wasserstoff um. Bis jetzt ist das intermediäre Product $C_2 H_4 O_2$, welches das Aldehyd der Methylenreihe sein würde, nicht isolirt worden. Destillirt man Holzgeist mit einem Gemenge von Schwefelsäure und Manganhyperoxyd, so erhält man eine Verbindung, welche Kane Formomethylal genannt hat, und die er als einen dreifachbasischen Ameisenäther betrachtet hatte. Malaguti zeigte unlängst, dass das Formomethylal nur ein Gemenge von ameisensaurem Methylenäther und einer neuen Substanz ist, der er den Namen Methylal gab, die $C_8 H_{16} O_4$ zur Formel hat und 4 Volum. Dampf darstellt. Ich betrachte das Methylal als das in der Reihe des Holzgeistes dem Acetal in der Reihe des Alkohols Entsprechende, und man kann es von dem Methylenmolecül $C_2 H_6 O$ auf folgende Weise ableiten. Angenommen, dass 3 Molecüle $C_2 H_6 O$ sich zu einem einzigen gruppiren, so besteht letzteres aus $C_6 H_{18} O_3$. Dieses Molecül, einer oxydirenden Wirkung unterworfen, verliert 2 Atome Wasserstoff, welche durch 1 Atom Sauerstoff ersetzt werden, und man erhält $C_6 H_{16} O_4$, welches genau die Formel des Methylals ist.

Das Chlor wirkt lebhaft auf den Methylenäther $C_2 H_6 O$. Es entzieht ihm Wasserstoff, welchen es durch sein Aequivalent Chlor ersetzt, und giebt die abgeleiteten Producte $C_2 H_4 Cl_2 O$, $C_2 H_2 Cl_4 O$ und endlich $C_2 Cl_6 O$. Bei den beiden ersteren findet die Verdichtung des Methylenäthers zu 2 Volum. noch statt. Bei dem letztern aber, dem überchlorhaltigen Methylenäther, entfernen sich die Molecüle, und das Aequivalent wird durch 4 Volum. dargestellt.

Der Chlorwasserstoffäther $C_2 H_6 Cl_2$ giebt durch das Chlor eine Reihe abgeleiteter Producte, bei denen die Verdichtung zu 4 Volum. des ursprünglichen Aethers geblieben ist. Diese Reihe ist folgende:

Digitized by Google

Chlorwasserstoffäther		$C_2 H_6 Cl_2$	
—	einfachchlorhaltiger	$C_2 H_4 Cl_4$	
—	doppeltchlorhaltiger	$C_2 H_2 Cl_6$	Chloroform
—	überchlorhaltiger	$C_2 Cl_8$.	

Das Chloroform kann bekanntlich gleichfalls mit Alkohol erhalten werden, wenn man diesen mit Chlorcalcium destillirt, oder wenn man das Chloral durch eine alkalische Auflösung zersetzt. In diesen beiden Fällen wird die Molecülärgruppirung des Aethers zerstört, das Molecül trennt sich und giebt einerseits Ameisensäure, welche sich mit der Basis verbindet, und andrerseits das Methylenmolecül $C_2 H_6 O$. Dieser zweite Ursprung des Chloroforms verdient beachtet zu werden; denn er zeigt die Möglichkeit, Alkohol in Holzgeist umzuwandeln. Wirklich entsteht das Chloral aus der Wirkung des Chlors auf Aldehyd oder auf Alkohol. Wir nehmen an, dass das Chlor nicht auf einmal die 6 Atome Wasserstoff dem Aldehyd entzieht, um es in Chloral umzuwandeln, dass es aber die intermediären Producte bilden muss:

Aldehyd		$C_4 H_8 O_2$	
—	einfachchlorhaltiges	$C_4 H_6 Cl_2 O_2$	
—	doppeltchlorhaltiges	$C_4 H_4 Cl_4 O_2$	
—	dreifachchlorhaltiges	$C_4 H_2 Cl_6 O_2$	Chloral.

Nun giebt aber das Chloral bei der Behandlung mit Kaliauflösung Chloroform $C_2 H_2 Cl_6$ und Kohlenoxyd $C_2 O_2$, welches mit den Elementen eines Atoms Wasser Ameisensäure und folglich ameisensaures Kali giebt.

Wenn die Alkalien auf die Producte, welche dem Chloral vorausgehen, auf dieselbe Weise wirken, so muss das Product $C_4 H_4 Cl_4 O_2$ Ameisensäure und einfachchlorhaltigen Methylenchlorwasserstoffäther $C_2 H_4 Cl_4$ geben. Das Product $C_4 H_6 Cl_2 O_2$ wird Ameisensäure und einfachen Chlorwasserstoffäther $C_2 H_6 Cl_2$ geben. Der Chlorwasserstoffäther $C_2 H_6 Cl_2$ wandelt sich aber durch eine wässerige Kaliauflösung in Chlorwasserstoffsäure und Holzgeist $C_2 H_6 O + H_2 O$ um.

Folgende Tabelle enthält die Reihe der vom Methyläther durch Substitution abgeleiteten Substanzen.

Digitized by Google

Tabelle der vom Methyläther $C_2 H_6 O$ abgeleiteten Verbindungen.

Einfache Aether.		*Zusammengesetzte Aether.*		
In 2 Volum. Aether $C_2 H_6 O$	In 4 Volum. $C_2 H_6 Cl_2$	Holzgeist	$C_2 H_6 O + H_2 O$	4 Vol.
$C_2 H_2 S$	$C_2 H_2 Br_2$	Essigäther	$C_2 H_6 O + \bar{A}$	4 Vol.
	$C_2 H_6 J_2$	Oxaläther	$C_2 H_6 O + C_2 O_3$	2 Vol.
		Schwefeläther	$C_2 H_6 O + S O_3$	4 Vol.
		u. s. w.	u. s. w.	

Weinsäuren.		*Aus dem Aether $C_2 H_6 S$ zusammengesetzte Aether.*
Methylenschwefels.	$C_2 H_6 O + 2 S O_2$	Mercaptan des Holzgeistes $C_2 H_6 S + H_2 S$.
Methylenphosphors.	$C_2 H_6 O + 2 P_2 O_5$	
Methylenweinsteins.	$C_2 H_6 O + 2 \bar{T}$	
Methylenkohlen.	$C_2 H_6 O + 2 C O_2$.	

Producte der Wirkung des Sauerstoffs.

Auf den Methylenäther oder auf sein Hydrat.

Methylenäther	$C_2 H_6 O$	2 Vol.
Unbekanntes Aldehyd	$C_8 H_4 O_2$	(?)
Ameisensäure	$C_2 H_2 O_3$	
Methylal	$C_6 H_{16} O_4 - 3 (C_2 H_6 O_3) - H_2 + O$	4 Vol.

Producte der Wirkung des Chlors.

Auf den Methylenäther $C_2 H_6 O$.

Methylenäther		$C_2 H_6 O$	2 Vol.
—	einfachchlorhaltiger	$C_2 H_4 Cl_2 O$	„
—	doppeltchlorhaltiger	$C_2 H_2 Cl_4 O$	„
—	überchlorhaltiger	$C_2 H_2 O$	4 Vol.

Auf den Schwefelwasserstoffäther.

Schwefelwasserstoffäther		$C_2 H_6 S$	2 Vol.
—	einfachchlorhalt.	$C_2 H_4 Cl_2 S$	
—	doppeltchlorhalt.	$C_2 H_2 Cl_4 S$.	

Auf den Chlorwasserstoffäther.

Chlorwasserstoffäther		$C_2 H_6 Cl_2$	4 Vol.
—	einfachchlorhaltiger	$C_2 H_4 Cl_4$	„
—	doppeltchlorhaltiger (Chloroform)	$C_2 H_2 Cl_6$	„
—	überchlorhaltiger	$C_2 Cl_8$	„

Auf die zusammengesetzten Aetherarten.

Auf den Holzgeist	unbekannt
Auf den Essigäther	$C_2 H_6 O + \bar{A}$
Chlorhaltiger Essigäther	$C_2 H_2 Cl_4 O + \bar{A}$.

Der Methylenäther $C_2 H_6 O$ oder sein Hydrat, der Holzgeist, mit einem Ueberschusse von concentrirter Schwefelsäure behandelt, geben niemals Methylen, den Kohlenwasserstoff $C_2 H_4$. Ebenso giebt der Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_8$ bei der Behandlung mit einer weingeistigen Auflösung von schwefelwasserstoffsaurem Kali nicht den Chlorkohlenstoff $C_2 Cl_4$, welcher dem Methylen entspricht. Diese Thatsachen könnten auf den Gedanken bringen, dass das Methylen nicht vorhanden sei, d. h. dass es nicht aus einem Kohlenwasserstoff bestehe, welcher in der Reihe des Holzgeistes das, was das ölbildende Gas in der Reihe des Alkohols ist.

LIV.

Auszug aus dem Bericht des Herrn Dumas über die vorstehende Abhandlung des Herrn Regnault.

(*Compt. rend. T. IX, p. 789.*)

— — Die Arbeit des Verfassers geht von dem Gesichtspuncte aus, welcher schon so oft ein Gegenstand der Betrachtung der Akademie gewesen ist, nämlich ob eine organische Substanz ihren Wasserstoff gänzlich oder theilweise verlieren kann, während derselbe durch eine äquivalente Menge Chlor ersetzt wird. Es geht daraus ein neuer Körper hervor, gebildet durch die Substitution des Wasserstoffs durch Chlor.

Wir beeilen uns, auszusprechen, dass man noch niemals von diesem Grundsatze glücklichere Anwendung gemacht hat; dass man durch denselben noch niemals besser charakterisirte und besser unterschiedene Stoffe entdeckt hat. Die Akademie wird aus dem folgenden Detail selbst darüber urtheilen können. Vor langer Zeit unterwarf der Verfasser das ölbildende Gas der Einwirkung des Chlors und die Producte, welche aus der ersten Einwirkung dieser beiden Körper auf einander entstehen. Er hat sich überzeugt, dass das ölbildende Gas $C_4 H_8$ giebt

$$C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$$
$$C_4 H_4 Cl_4 + H_2 Cl_2$$
$$C_4 H_2 Cl_6 + H_2 Cl_2$$
$$C_4 Cl_8$$

Digitized by Google

oder bei der Leichtigkeit der Verbindung dieses letzten Körpers mit Chlor

$$C_4\ Cl_{12}$$

d. i. Perchlorür vom Kohlenstoff.

In dem Maasse, wie das ölbildende Gas Wasserstoff verliert, nimmt es Chlor auf.

Hiervon ausgehend, hat sich der Verfasser zur Aufgabe gemacht, eine Frage zu lösen, welche seit langer Zeit angeregt war, nämlich über die Natur der zusammengesetzten Aetherarten, und er hat deshalb den Chlor-Aether einigen Versuchen unterworfen. Für diesen nimmt er die Formel an

$$C_4\ H_8, H_2\ Cl_2.$$

Es ist diess das erste Glied der vorigen Reihe, wenn H_2 durch Cl_2 ersetzt wird. Hr. Regnault hat nun zuerst gesucht dieselben Körper aus diesem zu erzeugen, wie aus $C_4 H_6 Cl_2 + H_2 Cl_2$.

Lässt man auf das ölbildende Gas das Chlor einwirken, so erhält man zuerst die holländische Flüssigkeit $C_4\ H_8\ Cl_4$.

Der Verfasser erhielt dieselbe Zusammensetzung durch die Einwirkung auf den Chloräther; obgleich aber die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindung denen der holländischen Flüssigkeit sehr ähnlich waren, so unterscheiden sich beide Körper doch dadurch, dass jene weder durch Kali noch durch Kalium angegriffen wird. Der Verfasser stellt daher jetzt für den Chloräther die Formel auf $C_4\ H_{10}\ Cl_2$ und für die neue Verbindung $C_4\ H_8\ Cl_4$ d. h. er verwirft die Theorie, welche die Existenz des ölbildenden Gases in dem Chloräther annahm. Ferner ist er dazu gelangt, folgende Verbindungen zu erzeugen.

Formel.	Kochpunct.	Dichtigkeit.	Dampf-Vol.	Dichtigkeit d. Dampfes.
$C_4\ H_{10}\ Cl_2$	11°	„	4	3,421.
$C_4\ H_8\ Cl_4$	64°	1,174	4	3,421.
$C_4\ H_6\ Cl_6$	75°	1,372	4	4,606.
$C_4\ H_4\ Cl_8$	102°	1,530	4	5,792.
$C_4\ H_2\ Cl_{10}$	146°	1,644	4	6,972.
$C_4\ Cl_{12}$	182°	2 ungefähr	4	8,040.

Man sieht darin, dass in dem Maasse, wie das Chlor den Wasserstoff ersetzt, die Dichtigkeit des Dampfes wächst, die Dichtigkeit der Flüssigkeit zunimmt und der Kochpunct endlich von einem niedrigen Grade bis zu dem höchsten hinaufsteigt. Man sieht

Digitized by Google

ausserdem, dass das ölbildende Gas, wie der Chloräther, durch das Chlor zwei Reihen von Körpern liefert, welche in ihrer Zusammensetzung sehr ähnlich sind, aber vollständig andere Eigenschaften besitzen; man hat zahlreiche und höchst interessante Isomerien. Alles, was der Verfasser vom Chloräther des Alkohols gesagt hat, hat er auch bei dem des Holzgeistes bestätigt gefunden. Er hat folgende Körper aus diesem dargestellt.

Formel.	Kochpunct.	Dichtigkeit.	Dampf-Vol.	Dichtigkeit des Dampfes.
$C_2 H_6 Cl_2$	gasförmig	„	4	1,52
$C_2 H_6 Cl_4$	300,5	1,344	4	2,94
$C_2 H_2 Cl_6$	61°	1,491	4	4,23
$C_2 Cl_8$	78°	1,599	4	5,30.

Man sieht, dass hierbei dieselben Umstände herrschen, wie bei den vorigen Verbindungen.

Eine wichtige Bemerkung hat Hr. R. gemacht, nämlich die Identität des Körpers $C_4 H_2 Cl_6$ mit Chloroform.

Aehnlichen Versuchen hat der Verfasser seinen neuen Schwefelwasserstoffäther unterworfen. Man erhält diesen sehr leicht, wenn man Einfach-Schwefelkalium, in Alkohol gelöst, mit Chloräther destillirt. Indem er diese neue Substanz mit Chlor behandelte, erhielt er nur ein einziges Product.

	Formel.	Koch-punct.	Dichtig-keit.	Dampf-Vol.	Dichtigk. d. Dampfes.
Schwefelwasserstoff-äther.	$C_4 H_{10} S$	73°	0,825	2	8,13
Gechlorter Schwefel-wasserstoffäther.	$C_4 H_2 Cl_8 S$	160°	1,673	„	„

Auch aus dem Holzgeist erhielt der Verfasser einen ähnlichen Aether, welcher sich gegen Chlor auf dieselbe Weise verhielt.

	Formel.	Koch-punct.	Dichtig-keit.	Dampf-Vol.	Dichtigk. d. Dampfes.
Schwefelwasserstoff-Methyläther.	$C_2 H_6 S$	41°	4,845	2	2,158
Gechlorter Schwefel-wasserstoffäther.	$C_2 Cl_6 S$	höher	„	„	„

Herr Malaguti hat schon den gewöhnlichen Aether in ein flüssiges chlorhaltiges Product verwandelt und hat gezeigt,

Digitized by Google

dass dabei vier Atome Wasserstoff durch vier Atome Chlor ersetzt werden. Hr. R. ist noch weiter gegangen; er hat allen Wasserstoff verschwinden lassen und ihn durch Chlor ersetzt.

Man hat also

	Formel.	Koch-punct.	Dichtigkeit.	Dampf-Vol.	Dichtigk. d. Dampfes.
Aether	$C_4H_{10}O$	35°	0,715	2	2,57.
D'Arcet Chloräther	$C_4H_8Cl_2O$	„	„	„	„
Malaguti gechlort. Aether.	$C_4H_6Cl_2O$	„	1,5	„	„
Regnault gechlort. Aether.	$C_4\ Cl_{10}O$	280°	„	„	„

Dieser letzte Aether von Regnault ist einer der wichtigsten Körper der organischen Chemie und verdient ein sehr gründliches Studium. Man muss, um ihn zu erhalten, die Einwirkung des Chlors zuerst bei einer niedrigen Temperatur und im Schatten vor sich gehen lassen, sodann aber unter dem Einflusse des directen Sonnenlichts. Es bildet sich sodann dieser Aether in Krystallen, welche bei 69° schmelzen. Wenn man sich erinnert, dass die Essigsäure, unter ganz denselben Umständen, Chloressigsäure liefert, so muss man glauben, dass das Chlor auf den Essigäther eine doppelte Wirkung ausübt, einmal auf die Basis und sodann auf die Säure. Es wird sich ein Körper bilden $C_4\ Cl_{10}\ O$, $C_4\ Cl_6\ O_3$. Hr. Regnault liess sich durch die fast unvermeidlichen und gefahrvollen Explosionen nicht abschrecken, welche bei der Einwirkung des Chlors auf den Methyläther entstehen. Es bilden sich dabei folgende Körper.

	Formel.	Koch-punct.	Dichtigkeit.	Dampf-Vol.	Dichtigk. des Dampfes.
Methyläther	C_2H_6O	gasförmig	„	2	1,59
	$C_2H_4Cl_2O$	105°	1,315	2	3,972
	$C_2H_2Cl_4O$	130°	1,606	2	6,348
	C_2Cl_6O gegen	100°	1,594	4	4,360.

Diese Reihe ist interessant, da sie vollständig ist. Hat man endlich ein Product erhalten, welches gar keinen Wasserstoff mehr enthält, so sieht man den Siedepunct fallen, während die Dichtigkeit dieselbe bleibt. Dieser Körper enthält 4 Volumina Dampf, während die anderen nur 2 enthalten. Dieser

Digitized by Google

neuen Molecülär-Anordnung entsprechen neue Eigenschaften und man kann sagen, dass dieser letzte Körper, obwohl ganz regelmässig aus der Reihe erzeugt, die ihm vorangeht, aus derselben herausgetreten ist, wenn man die Körper, um welche es sich handelt, vom rein chemischen Gesichtspuncte aus betrachtet. Diese neue Eintheilungsart wirft einige Zweifel auf die chemische Natur der Verbindung C_2 Cl_6 O. Es ist klar, dass sie aus C_2 H_6 O durch einfache Substitution entstanden ist. Es muss einem Versuche überlassen bleiben, ob die beiden Körper gleiche chemische Eigenschaften besitzen.

Ferner hat Hr. Regnault noch 2 andere Thatsachen untersucht. Die erstere betrifft den festen Körper, in welchen sich das Chloral verwandelt, über dessen Natur wir, Liebig und ich, uns geirrt haben. Denn es ist nur eine Isomerie und keine Zersetzung.

Der zweite Punct ist das süsse Weinöl. Hr. R. hat es identisch mit dem *Petrolen* von Boussingault gefunden. Der Verfasser kommt endlich auf die Aethertheorie, welche in dem *Dictionaire technologique* ausgeführt ist, indessen würde es zu weit führen, darauf genauer einzugehen u. s. w.

LV.

Ueber die Constitution der organischen Säuren u. s. w. *)

XIV. Ueber die Essigsäure und die Chloressigsäure. Von Dumas.

(Compt. rend. Tom. IX, pag. 813.)

In einer Abhandlung, welche ich die Ehre hatte vor einiger Zeit der Akademie mitzutheilen, zeigte ich, dass das Chlor die Essigsäure unter dem Einflusse des Sonnenlichtes zersetze und eine neue Säure bilde, welcher ich den Namen Chloressigsäure beigelegt habe.

Bei dieser Gelegenheit stellte ich die Meinung auf, dass die Essigsäure und die Chloressigsäure zu einem und demselben Typus gehören:

---

*) Fortsetzung von Bd. XIX, p. 36.

Digitized by Google

$$A_4\ B_8\ C_4.$$

Die eine wird ausgedrückt durch

$$C_4\ H_8\ O_4$$

und die andere

$$C_4\ H_2\ O_4$$
$$Cl_8.$$

Ich suchte diesen Gesichtspunct zu generalisiren und zu zeigen, wie diese Typen dazu dienen können, die organischen Körper in wohlcharakterisirte Classen zu gruppiren. Hr. Berzelius hat, indem er die Substitutions-Theorie angreift, seitdem er meine Denkschrift gesehen, eine Widerlegung der darin herrschenden Ansichten bekannt gemacht.

Dieser ausgezeichnete Gelehrte betrachtet die Essigsäure und die Chloressigsäure als vollständig verschiedene Körper, da sie weder dieselbe Dichtigkeit noch denselben Kochpunct noch denselben Geruch besitzen. *)

Ohne Zweifel hat Hr. Berzelius missverstanden, was ich die Fundamental-Eigenschaften eines Körpers nenne, denn ich weiss seit langer Zeit, dass, wenn man den Wasserstoff in einem Körper durch Chlor ersetzt, dieser weit dichter, weniger flüchtig und in seinem Dampfe von grösserem specifischen Gewichte erscheint.

Es ist auch klar, dass die Einwürfe, welche Hr. Berzelius macht, durchaus sich nicht auf die Ansichten beziehen, welche ich wirklich ausdrücken wollte. Indessen um jedes neue Missverständniss zu vermeiden, so will ich suchen meine Ansichten durch ein Beispiel noch deutlicher darzustellen.

Indem man auf die Chloressigsäure irgend ein Alkali einwirken lässt, so erhält man sehr merkwürdige Reactionen.

---

*) Man wird sich erinnern, dass Hr. v. Berzelius, indem er diese verschiedenen Eigenschaften der beiden Säuren anführt, keinesweges den Schluss daraus gezogen hat, dass, wie sich Hr. Dumas ausdrückt, beide Körper nicht zu ein und demselben Typus gehören, er hat damit blos zu zeigen gesucht, wie voreilig die Angabe des Hrn. Dumas war, dass diese beiden zu einem Typus gehörenden Körper *genau dieselben Eigenschaften* besitzen sollten. Die Gründe, welche Hr. v. B. gegen die Substitution anführt, sind nicht von den äusseren Eigenschaften *zweier* entlehnt, sondern beruhen auf tiefer Speculation.

R. F. Md.

Digitized by Google

Die Säure verwandelt sich nämlich in zwei neue Körper, und zwar in Kohlensäure, welche sich mit dem Alkali verbindet, und in Chloroform, welches frei wird; so hat man also

$$C_4\ H_2\ O_4 = C_2\ O_4 + C_2\ H_2\ Cl_6 \qquad Cl_6.$$

Ich war davon überzeugt und habe es gewissermaassen schon in meiner früheren Denkschrift ausgesprochen, dass die Essigsäure ganz ähnliche Reactionen erleiden würde, nämlich dass sie sich unter dem Einfluss eines Ueberschusses von Basis in Kohlensäure und einen Kohlenwasserstoff $C_2\ H_8$ umwandeln würde. Nach einigen unvermeidlichen vergeblichen Versuchen bin ich wirklich dahin gekommen, diese merkwürdige Reaction zu erreichen. Es genügt, 10 Grammen krystallisirtes essigsaures Natron mit 30 bis 40 Grammen kaustischer Baryterde zu vermischen und sehr gelinde in einer Retorte zu erwärmen, um die Umwandlung der Essigsäure in Kohlensäure und in ein Gas zu erreichen, welches nach der Formel $C_2\ H_8$ zusammengesetzt ist.

Es giebt nichts Eleganteres als diese Zerlegung, der Rückstand ist vollkommen weiss, es entwickelt sich nicht die geringste Spur eines Oeles oder von Essiggeist, nicht der geringste Dampf ausser etwas Wasser, welches das Gas begleitet.

Folgendes ist die Analyse des Gases durch das Eudiometer:

Gas	32	31	30
Sauerstoff	91	86	87
nach der Explosion	59	55,5	54
das Kali lässt	27	25,5	24
also Kohlensäure	32	30	30
Wasserstoff	64	61	60.

Das Gas war also gebildet, wie man gewöhnlich zu sagen pflegt, aus einem Volumen Kohlendampf und zwei Volumen Wasserstoff.

Diess ist genau die Zusammensetzung einer Gasart, welche die Chemiker bisher nicht willkührlich erzeugen konnten, nämlich die des Sumpfgases. Man kann nicht umhin, unwillkührlich die Verwandtschaft zu bemerken, welche sich zwischen dem Sumpfgase, das sich von selbst durch freiwillige Zersetzung vegetabilischer Stoffe bildet, und dem Sumpfgase zeigt, welches durch die letzte Zerlegung der Essigsäure erzeugt wird, die selbst durch die trockene Destillation des Holzes entsteht.

Digitized by Google

Ich habe mir vorgenommen, eine ausführliche Untersuchung dieser Gasart anzustellen und die Reactionen zu verfolgen, welchen sie unter den verschiedenen Umständen ihre Entstehung verdankt.

Für jetzt beschränke ich mich darauf, mit Gewissheit auszusprechen, dass dieses Gas $C_2 H_8$, welches genau dem Chloroform entspricht, $C_2 \begin{matrix} H_2 \\ Cl_6 \end{matrix}$ nach der Substitutions-Theorie aus der Essigsäure ganz auf dieselbe Weise gebildet worden war, wie das Chloroform aus der Chloressigsäure, d. h. mit andern Worten, die Essigsäure und die Chloressigsäure besitzen dieselben Fundamendal-Eigenschaften, wie ich angegeben hatte, und gehören zu demselben *organischen Typus*.

XV. *Ueber die Zersetzung organischer Substanzen durch die Baryterde. Von Pelouze und Millon.*

(Compt. rend. Tom. X, pag. 48.)

Hr. Dumas hat bei der Behandlung der Essigsäure mit Chlor eine neue Säure entdeckt, welche er Chloressigsäure nannte; er hat beobachtet, dass dieselbe unter dem Einfluss der alkalischen Basen in Kohlensäure und Chloroform übergeht, und geglaubt, dass auch diese letzte Veränderung sich der nähere, welche die Essigsäure unter gleichen Umständen erleidet. So geben die Essigsäure $C_4 H_6 O_3, H_2 O$ und die Chloressigsäure $C_4 Cl_6 O_3, H_2 O$, mit den Alkalien, die erstere Sumpfgas $C_2 H_6$ und die zweite Chloroform $C_2 Cl_6 H_2$; das Sumpfgas und das Chloroform würden daher zu demselben organischen Typus gehören und würden eben so verwandt mit einander sein wie die Säuren, aus denen sie entstehen.

Die Erzeugung des Sumpfgases findet unter einer grossen Menge von Umständen statt, indessen niemals hat sie sich auf eine so elegante und merkwürdige Weise gezeigt, wie in dem Versuch des Hrn. Dumas. Ganz derselbe Versuch und dieselben Erfolge waren schon früher durch Hrn. Persoz beschrieben worden in einem Werke, betitelt; *Introduction à l'étude de la Chimie moléculaire. Paris 1839.* Dieser Chemiker sagt express, dass, wenn man die Essigsäure in dem essigsauren Kali durch ein Aequivalent Kalihydrat zersetzt, man 8

Aequivalente kohlensaures Kali und 4 Volumina Sumpfgas $C_2 H_8$ erhält, welches er seiner Zusammensetzung wegen *Carbure tétrahydrique* nennt. Herr Persoz, geleitet durch theoretische Ideen, welche sich von denen des Hrn. Dumas unterscheiden, sieht darin ebenfalls eine Beibehaltung des Typus. Es schien uns, dass die Erzeugung des Sumpfgases in keiner Verbindung stände mit der Constitution der Essigsäure, sondern dass nur eine Erscheinung derselben Art stattfände, wie sie der eine von uns vor mehreren Jahren bei der Zersetzung der Ameisensäure durch das Kali beobachtete, derselben Art wie die Erscheinungen, welche von Hrn. Mitscherlich und Hrn. Peligot bei der Zerlegung der Benzoësäure durch Kalk und endlich durch Hrn. Bussy bei dem Margaron und Paraffin beobachtet worden sind.

Mit einem Wort, wir haben eine vollständige wirkliche Zersetzung, eine Zerstörung der Substanz darin gefunden und von diesem Gesichtspuncte aus einige Versuche angestellt.

Der absolute Alkohol hat eine Zusammensetzung, dass man ihn betrachten kann als aus Kohlensäure und Sumpfgas bestehend $C_4 H_{12} O_2 = C O_2 + C_3 H_{12}$. Wir liessen denselben über wasserfreien Baryt streichen, bei einer Temperatur, welche der Rothglühhitze nahe ist, und wir haben ihn vollständig in Kohlensäure umgewandelt, welche bei dem Baryt blieb, und in Sumpfgas, welches sich in grosser Menge entwickelte.

Wir haben also hier eine neue Quelle für das Sumpfgas in dem Alkohol, und sicher wird Niemand eine entfernte Beziehung zwischen dem Alkohol und dem Sumpfgase finden. Dürfen wir mit mehr Recht eine Beziehung zwischen diesem Gase und der Essigsäure suchen?

Die Ameisensäure $C_2 H_2 O_3 + H_2 O$ kann dargestellt werden durch $C_2 O_4 + H_4$, d. h. durch Kohlensäure und reinen Wasserstoff. Erhitzt man sie mit einem Oxyde, so zerlegt sie sich in der That in Kohlensäure und Wasserstoffgas, welches entweicht, während jene mit dem Oxyde verbunden bleibt. (*Ann. de Ch. et de Phys. Année 1831, Tom. XLVIII. p. 398.*) Hierbei kommt die Hälfte des Wasserstoffs aus dem Wasser, welches durch die Kohle der Ameisensäure unter dem Einflusse des Kali's zersetzt worden ist. Diese Art der Zersetzung, welche schon weiter vorgeschritten ist, als die des Alkohols, hat uns hoffen lassen, eine ähnliche Zerstörung

für den Alkohol selbst herbeizuführen, wenn wir dazu Barythydrat anwendeten. Wir liessen daher das Sumpfgas, welches wir aus der Zersetzung des Alkohols erhielten, über Barythydrat gehen und bekamen eine grosse Quantität von Wasserstoff.

Auf dieselbe Weise wurde Naphthalin zerlegt, und wir erhielten ebenfalls eine Wasserstoffentwickelung. Wasserfreie oxalsaure Salze geben bekanntlich, mit Baryt erhitzt, Kohlenoxydgas; wendet man hingegen Barythydrat an, so erhält man Wasserstoff. Wir haben sogar das Kohlenoxydgas durch Barythydrat zerlegt und ebenfalls Wasserstoffgas erhalten. Wenn man endlich Kohle mit Barythydrat erhitzt, so erhält man Kohlensäure, die mit der Basis verbunden bleibt, während sich Wasserstoffgas entwickelt.

Indem wir von diesen Versuchen ausgehen, glauben wir folgenden Schluss ziehen zu können, welcher sehr einfach ist. Der wasserfreie Baryt entzieht den organischen Verbindungen alle Kohlensäure, welche aus ihrer Elementarzusammensetzung hervorgehen kann. Das Barythydrat treibt diese Zerstörung noch weiter und sucht alle Kohle zu oxydiren, während der Wasserstoff, welcher aus der Substanz entsteht, sich mit dem vereinigt, der durch die Wasserzersetzung gebildet wird und sich frei entwickelt. Man begreift, dass nach dieser Regel die isomerischen Substanzen, welche ohne Zweifel ihrer innern Zusammensetzung nach verschieden sind, endlich alle eine gleiche Zerstörung erleiden müssen.

Unter den Producten, welche aus dieser heftigen Reaction hervorgehen, giebt es unserer Ansicht nach keine andere Beziehung mit der ursprünglichen Substanz als die, welche unmittelbar von der Zusammensetzung der letzteren abhängt. Ihre Molecülaranordnung, ihr Typus kommt dabei gar nicht in Betracht. Wir können diese Einwirkung der Baryterde mit nichts besser vergleichen als mit der des Kupferoxydes auf die organischen Substanzen. Bei dem Kupferoxyde wird Kohlensäure gebildet auf Kosten der organischen Materie und Kupfer bleibt zurück, bei der Baryterde bleibt die Kohlensäure mit dieser verbunden. Aller Unterschied hängt davon ab, dass das Kupferoxyd leicht reducirt werden kann und den Wasserstoff eben so gut verbrennt als den Kohlenstoff, während die Baryterde in keinem Falle reducirt wird; wir fügen noch hinzu, dass es uns

Digitized by Google

Wasser in dem Barythydrat allein ist, welches den Sauerstoff zur Verbrennung liefert, und dass sich also Wasserstoff dabei frei entwickeln muss.

Hr. Dumas bemerkte bei Verlesung dieser Note Folgendes:

Ich wünschte die Academie mit den Versuchen zu unterhalten, welche durch Hrn. Persoz bekannt gemacht worden sind und welche die Zerlegung der essigsauren Salze durch die Alkalien und ihre Umwandlung in kohlensaure Salze und in Sumpfgas betreffen. In meiner Abhandlung über die Chloressigsäure habe ich diese Umwandlung schon vorhergesehen, ich konnte sie aber nicht in der letzten Zeit nachweisen. Seitdem erschien das Werk des Hrn. Persoz. Es enthält dieselbe Thatsache, von der ich jedoch durch ein Schreiben des Hrn. Persoz selbst benachrichtigt worden bin. Indem ich übrigens meine Versuche verfolgte, habe ich mich vor einigen Tagen überzeugt, dass der Alkohol durch die Einwirkung des Baryts Sumpfgas erzeugt, die Ameisensäure reines Wasserstoffgas und dass dasselbe mit der Oxalsäure stattfindet. Diese Thatsachen, welche ich vorausgesehen habe, stimmen genau mit denen überein, welche Hr. Pelouze anführt. Ich werde in einer ausführlichen Abhandlung darauf zurückkommen.

In der darauf folgenden Sitzung fügen Hr. Millon und Pelouze noch nachstehende Bemerkung zu ihrer Note hinzu:

Indem wir in der letzten Sitzung die Bildung des Sumpfgases aus dem Alkohol durch Baryterde mittheilten, beschränkten wir uns darauf, die Zusammensetzung dieses Gases und die Condensation seiner Elemente festzustellen. Sie sind genau identisch mit der Zusammensetzung und der Verdichtung des Sumpfgases selbst. Jedes Volumen dieser beiden elastischen Flüssigkeiten hat zur Formel $C_{1/2}$ H_2, denn das eine oder das andere erfordert zu seiner Verbrennung 2 Volumina Sauerstoffgas, indem ihr eigenes Volumen Kohlensäure gebildet wird.

Da die Eigenschaften des Sumpfgases so wenig bekannt sind und die Fälle von Isomerien bei den Kohlenwasserstoffen so sehr häufig, so haben wir beschlossen, vergleichende Versuche anzustellen über diese beiden Gase und den Kohlenwasserstoff aus der Essigsäure. Wir haben bemerkt, dass bei der Einwirkung des Broms ein sehr grosser Unterschied herrscht

zwischen dem Gas der stagnirenden Gewässer und dem aus dem Alkohol; jenes wird sehr schwierig im zerstreuten Lichte angegriffen, während dieses unter gleichen Umständen mit ausserordentlicher Heftigkeit zerlegt wird. Eben so schien uns eine Differenz stattzufinden, obwohl eine bei weitem geringere, zwischen dem Sumpfgas und dem aus der Essigsäure, so dass wir drei Gasarten haben würden, welche auf die gleiche Weise zusammengesetzt und verdichtet sind, indessen verschiedene Eigenschaften besitzen oder, mit anderen Worten, drei isomere Verbindungen darstellen.

Die Einwirkung des Broms auf den Kohlenwasserstoff aus dem Alkohol erzeugt eine ätherartige Flüssigkeit, deren Zusammensetzung ganz verschieden davon ist, wie sie nach der Substitutions-Theorie des Hrn. Dumas sein müsste. Wir haben schon auf eine Art, welche der des Hrn. Dumas ganz entgegen ist, die Aehnlichkeit ausgelegt, welche er zwischen den beiden Reactionen findet, welche der Baryt auf die Essigsäure und die Chloressigsäure ausübt. Wir fügen noch hinzu, dass wir dahin gelangt sind, um diese Reactionen auszulegen, Folgerungen zu benutzen, welche wir nicht allein aus unseren eigenen Versuchen ableiten, sondern auch aus den Erfahrungen älterer Chemiker, welche Kohle durch Kalihydrat verbrannten. Hr. Chevreul erhielt reinen Wasserstoff durch die Einwirkung des Kali's auf die Holzsubstanz, Hr. Gay-Lussac, als er mehrere organische Substanzen durch Kali zerlegte; endlich giebt Hr. Persoz in seinem genannten Werke ein Resumé davon. Bei der Bemerkung, dass alle organischen Substanzen durch einen grossen Ueberschuss von Kalihydrat Wasserstoff entwickeln, glaubt Hr. Persoz darin ein Mittel zu finden, welches für die organische Analyse anwendbar sei.

Endlich haben schon Austin und Higgins vor einem halben Jahrhundert die Bildung des Sumpfgases bemerkt, oder wenigstens eines eben so zusammengesetzten, bei der Zerlegung des essigsauren Kali's.

XVI. Ueber die Einwirkung des Chlors auf das Kohlenwasserstoffgas aus den essigsauren Salzen. Von Dumas.

(Compt. rend. Tom. X, pag. 125.)

Wird die Essigsäure mit Chlor behandelt, so erzeugt sich die Chloressigsäure, welche unter dem Einfluss der Alkalien in Kohlensäure und in Chloroform sich umändert. Wenn eine Analogie des Typus herrscht, wie ich angegeben habe, zwischen der Essigsäure und der Chloressigsäure, so muss jene durch die Alkalien einen Kohlenwasserstoff geben $C_2 H_8$, entsprechend dem Chloroform $C_2 H_2 Cl_6$. Die Erzeugung dieses Kohlenwasserstoffs unter dem Einfluss der Alkalien kann nicht bestritten werden; wenn aber der Kohlenwasserstoff $C_2 H_8$, welcher aus den essigsauren Salzen entsteht, dem Chloroform entspricht, so muss er durch das Chlor folgende Reihe von Verbindungen geben.

$C_2 H_6 Cl_2$ chlorwasserstoffsaures Methylen,
$C_2 H_4 Cl_4$ dasselbe gechlort,
$C_2 H_2 Cl_6$ Chloroform,
$C_2 Cl_8$ Chlorkohlenstoff.

Ich habe viele Versuche angestellt, um die Erzeugung dieser Körper zu beweisen.

Man kann das Chlor und das Gas der essigsauren Salze in allen Verhältnissen mengen, ohne dass eine unmittelbare Einwirkung stattfände; aber 1 Volumen des Gases und 3 Volum. Chlor bringen bald, selbst bei zerstreutem Lichte, eine heftige Explosion hervor; die Gefässe werden zerschmettert, während sich Kohle absetzt.

Wenn man Sorge trägt, das Gas der essigsauren Salze, mit dem gleichen Volumen Kohlensäure gemengt, anzuwenden, so erhält man eine langsamere Wirkung und zu gleicher Zeit eine ölige Flüssigkeit.

Setzt man durch eine enge Röhre ein mit Chlor angefülltes Gefäss mit einem andern Gefäss, welches das Sumpfgas enthält, in Verbindung, so dass sich das Gefäss mit Chlor unten befindet, so ist die Einwirkung ebenfalls sehr langsam und man erhält dieselbe ölige Flüssigkeit in grosser Menge.

Rectificirt und getrocknet, gab sie bei einer Analyse folgende Resultate:

I. 0,962 gaben 0,011 Wasser und 0,261 Kohlensäure.

II. 1,049 gaben 0,020 Wasser und 0,309 Kohlensäure.
III. 0,733 gaben 0,017 Wasser und 0,219 Kohlensäure.

Diese 3 Analysen gehen in 100 Theilen:

Kohlenstoff	7,51	8,14	8,20
Wasserstoff	0,12	0,21	0,20
Chlor	82,37	81,55	81, 6
	100,00	100,00	100,00.

Betrachtet man den Wasserstoff als zufällig, so stimmen diese Analysen mit der Zusammensetzung des Chlorkohlenstoffs $C_2 Cl_8$. In mehreren Flaschen habe ich Producte erhalten, welche den Geruch des Chloroforms besassen, jedoch in so geringer Quantität, dass ich keine Analyse damit anstellen konnte. Da die Versuche des Hrn. Regnault uns beweisen, mit welcher Leichtigkeit das chlorwasserstoffsaure Methylen und das Chloroform durch Chlor in Chlorkohlenstoff umgewandelt werden, so kann man aus diesen Versuchen schliessen: dass das Gas der essigsauren Salze unter dem Einfluss des Chlors sich so verhält, wie das Gesetz der Substitution und die Theorie der festen Typen es von Anfang an vermuthen liessen, da der Körper $C_2 H_8$ sich in $C_2 Cl_8$ umwandelt. Wohl verstanden, dass diese Schlussfolgerung nur das Gas der essigsauren Salze betrifft, denn ich habe keinen Versuch angestellt mit dem eigentlichen Sumpfgas und auch mich nicht viel beschäftigt mit dem aus Alkohol dargestellten, da dieses leicht nur ein Gemenge sein kann. Ich beharre also ganz einfach bei meinen früheren Schlüssen.

Die Essigsäure und die Chloressigsäure gehören zu demselben Typus; diess ist auch der Fall bei dem Chloroform und dem Kohlenwasserstoff der essigsauren Salze, denn die Essigsäure erzeugt unter denselben Umständen den Kohlenwasserstoff, unter denen die Chloressigsäure das Chloroform bildet. Das Chloroform und der Kohlenwasserstoff gehen durch die Einwirkung des Chlors beide in den Chlorkohlenstoff über $C_2 Cl_8$.

Ich ersuche die Académie, zu bemerken, dass, wenn ich mich mit dem Studium des Kohlenwasserstoffs aus den essigsauren Salzen und dessen Producten beschäftige, diess in Folge früherer Untersuchungen geschieht, als die sind, welche ein Mitglied der Academie derselben vor Kurzem mitgetheilt hat.

Digitized by Google

Nach der Mittheilung des Hrn. Dümas bemerkte Hr. Pelouze, dass er in Verbindung mit Hrn. Millon die Einwirkung des Broms auf den ersten Kohlenwasserstoff untersucht habe, welcher durch Baryt aus dem Alkohol abgeschieden werde, dass sich dabei Bromwasserstoffsäure bilde und eine ätherische Flüssigkeit, welche vollkommen identisch sei mit dem Bromkohlenwasserstoff. Er fügt hinzu, dass die Erzeugung dieser Verbindung, welche dieselbe ist, wie die, welche man direct mit Brom und ölbildendem Gase erhält, in Widerspruch steht mit dem Substitutionsgesetz des Hrn. Dumas. Nach ihm ist diese Theorie nichts als ein einzelner Fall des Gesetzes der chemischen Aequivalente. Er sagt, dass er bald seine Meinung hierüber in einer Arbeit auseinandersetzen werde, welche ihn in diesem Augenblick mit Hrn. Millon beschäftige.

LVI.

Ueber das Terpentin-Oel und den künstlichen Campher.

Von

SOUBEIRAN und CAPITAINE.

(Compt. rendus, Tom. IX. pag. 654.)

Man weiss seit langer Zeit, dass das Terpentin-Oel mit Chlorwasserstoffsäure einen festen Körper liefert, welcher mit dem Namen des künstlichen Camphers bezeichnet wird.

Indessen war dieser Gegenstand noch nicht hinreichend untersucht worden. Die Hrn. Capitaine und Soubeiran sind kurz zu folgenden Resultaten gelangt:

1) Wenn die Chlorwasserstoffsäure auf Terpentinöl einwirkt, so entstehen zwei verschiedene Producte. Das eine davon ist der gewöhnliche künstliche Campher. Das darin enthaltene Oel, das Camphen des Hrn. Dumas, hat sein ursprüngliches Rotationsvermögen beibehalten. Die andere Verbindung ist flüssig. Sie enthält einen Theil des Oeles, welches unter dem Einfluss der Säure eine Modification erlitten hat, welche zwar seine chemische Zusammensetzung und seine Sättigungscapacität nicht verändert, ihm aber die Eigenschaft geraubt hat, einen festen Campher zu liefern. Dieses veränderte Oel,

Digitized by Google

welches wir *Peucylen* nennen, besitzt in dem flüssigen Campher ein Rotationsvermögen nach links, welches schwächer ist als das des flüssigen Terpentinöls.

2) Wenn man den festen Campher durch Kalk zersetzt, so erhält man ein eigenthümliches Oel, welches Dumas für das Terpentinöl selbst ansieht; es hat den Namen *Tereben* erhalten. Dieses Tereben hat im flüssigen Zustande und im dampfförmigen ganz dieselbe Dichtigkeit wie das Terpentinöl, es hat auch denselben Kochpunct, besteht aus denselben Elementen, Kohlenstoff und Wasserstoff, und zwar in demselben Verhältniss, dennoch ist es kein Terpentinöl mehr, denn es besitzt kein Rotations-Vermögen. Dieses Tereben verbindet sich mit der Chlorwasserstoffsäure und erzeugt wieder künstlichen Campher, welchen man seinen Eigenschaften und seiner chemischen Zusammensetzung nach für Terpentinöl-Campher halten würde, der aber merkwürdigerweise nicht das Vermögen besitzt, die Strahlen des polarisirten Lichtes abzulenken.

3) Der flüssige Terpentinölcampher oder das chlorwasserstoffsaure Peucylen hat dieselbe chemische Zusammensetzung wie der feste Campher. Man erhält durch Kalk daraus eine Art flüchtigen Oeles, welches die grösste Aehnlichkeit in seinen Eigenschaften mit dem Tereben und dem Terpentinöl zeigt. Dieses neue Oel, *Terebilen*, hat eine Uebereinstimmung mit dem Tereben, dass es keinen festen Campher giebt. Von dem Terpentinöl unterscheidet es sich durch seinen Geruch und durch seine Unfähigkeit, polarisirte Strahlen abzulenken.

4) Das Camphen, das Tereben, das Peucylen und das Terebilen bieten eine merkwürdige Reihe von 4 chemischen Körpern dar, welche dieselbe Sättigungs-Fähigkeit, ein ähnliches Atomgewicht besitzen, indessen auch einen eigenthümlichen Molecülärzustand. Es ist diess vielleicht das merkwürdigste Beispiel der Isomerie, welches die Wissenschaft bis jetzt besitzt. Für den Chemiker ist das Tereben genau derselbe Körper wie das Camphen. Er findet dieselbe Uebereinstimmung auch zwischen dem Peucylen und Terebilen. Die Chemie ist nicht im Stande, sie zu unterscheiden, indessen ist bei diesen Körpern ihr innerer Molecülärzustand nicht derselbe, da ihre Einwirkung auf das polarisirte Licht eine verschiedenartige ist.

LVII.

Einige Versuche über die Wirkung der Flussspathsäure auf Alkohol und Terpentinöl.

Von
H. REINSCH.

Bekanntlich ist die Einwirkung der Flussspathsäure auf Alkohol noch wenig oder fast gar nicht untersucht; man kennt bis jetzt noch keinen Fluorwasserstoffäther, denn durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure und Flussspath erhielt man nur Aether, da durch die Verdünnung der Schwefelsäure mit dem Weingeist jene nicht mehr zersetzend auf den Flussspath einwirkt, und ihre Wirkung nur auf den Alkohol ausübt. Ich gebe hier vorläufig nur einige Versuche, die ich in einer ausführlicheren Abhandlung später weiter auszuführen gedenke.

Ich entwickelte aus 1½ Theilen kieselfreiem Flussspath mit 3 Theilen concentrirter Schwefelsäure in einer Bleiflasche das flussspathsaure Gas, und liess dieses in 1½ Theile absolutem Alkohol, welcher sich in eine mit Eis und Kochsalz umgebenen Bleiflasche befand, strömen. Das Gas wurde begierig absorbirt. Um das Zurücksteigen des Alkohols zu verhüten, habe ich meine Bleiflasche so eingerichtet, dass sich in deren Deckel ein kleines Loch befindet, welches mittelst eines genau schliessenden Bleistöpsels verschlossen werden kann; wenn man diesen öffnet, so strömt atmosphärische Luft in den Apparat und aus der Entwickelung der Dämpfe kann man auf die Beendigung der Operation schliessen. Nachdem kein Gas mehr überging, nahm ich den Apparat aus einander, der Alkohol hatte eine gelbliche Farbe angenommen und einen eigenthümlichen Geruch nach Löffelkraut, der Geschmack war sauer und stark löffelkrautartig, welches jedenfalls von der Bildung einer Aetherart herrührte; bei Vermengung des Destillats mit Wasser konnte jedoch keine Ausscheidung von Aether bemerkt werden. Ich goss deshalb das Destillat in eine bleierne Retorte und destillirte nochmals über; doch konnte auch aus dem zweiten Destillate kein Aether durch Vermischung mit Wasser abgeschieden werden, ob es gleich den anfänglichen Geschmack im bedeutendsten Grade besass. Ich goss nun die Flüssigkeit aber-

mals zurück, setzte den vierten Theil vom angewandten Alkohol, Schwefelsäure zu und destillirte von Neuem. Dabei ging eine gelbliche wie Katzenurin stinkende Flüssigkeit über, jedoch war der grösste Theil derselben, trotz des dichten Verschlusses, verflogen. Indem ich das Destillat schnell in ein anderes Gefäss giessen wollte, kam mir eine ganz geringe Menge von demselben an die Fingerspitze und lief in die Ecken des Nagels, dadurch bekam ich einen so heftigen Schmerz, dass ich alle weiteren Versuche aufheben musste. Nur durch Umschläge von Schnee mit Wasser konnte ich den brennenden Schmerz einigermaassen stillen, jedoch sobald ich den Umschlag wegbrachte, stellte sich das heftigste Brennen von Neuem ein, so dass ich eine ganze Nacht schlaflos zubringen musste. Am andern Morgen bemerkte ich, dass ich auch noch an andern Stellen in der Hand grosse Eiterblasen hatte, wo wahrscheinlich nur einzelne Tröpfchen von der Säure hingekommen waren; der Schmerz hatte zwar nachgelassen, dauerte jedoch mehrere Tage fort, um den Nagel hatte sich ein schwarzer Ring gebildet und das Gefühl in der Fingerspitze war gänzlich verschwunden. Diese Wirkung der Flussspathsäure ist ganz eigenthümlich, da auf der dicken Haut in der innern Handfläche andere Säuren gar keinen Schaden verursachen.

Von dem Destillat war fast alles bis auf eine geringe Menge verschwunden, der Geruch desselben war so penetrant katzenurinartig, dass alle Gegenstände des Zimmers darnach rochen, und nach mehreren Tagen war dieser noch nicht ganz verschwunden. — Als ich nach einigen Wochen die Untersuchung wieder aufnahm, verfuhr ich auf ähnliche Weise, ich destillirte aber von dem mit Flussspathsäure gesättigten Alkohol nur den vierten Theil ab, von dem Destillat vermischte ich einen Theil mit 2 Theilen Wassers in einer Glasröhre, wobei sich sogleich eine leichtere Aetherschicht abschied. Dieser Aether war äusserst flüchtig, farblos, brannte mit bläulicher Flamme, indem sich dabei Dämpfe von Flussspathsäure entwickelten, besass einen eigenthümlichen löffelkrautartigen Geruch und Geschmack, konnte aber nicht in Glas aufbewahrt werden, da er sich schon während seiner Ausscheidung zersetzte, indem sich der ganze Glasrand mit feinen Kryställchen von Fluorkieselkalium besetzte, und trotz dem dass die Röhre gut verschlossen war, der Aether

wieder verschwand, da er in Flussspathsäure und Alkohol verwandelt wurde.

Die Existenz eines Fluorwasserstoffäthers ist also erwiesen; leider lassen sich wegen seiner leichten Zersetzbarkeit seine andern Eigenschaften nicht näher untersuchen. Auf seine chemische Zusammensetzung können wir wohl nach den analogen Verbindungen des Chlors, Broms und Jods schliessen, dass er aus einem Atom Aethyl und 2 Atomen Fluor bestehe ($Ae F_2$).

Es schien mir nicht uninteressant zu sein, auch die Einwirkung der Flussspathsäure auf Terpentinöl kennen zu lernen, da doch die Salzsäure eine so interessante Verbindung mit demselben eingeht. Ich liess das Gas von 1½ Theilen Flussspath auf 1 Theil Terpentinöl, welches sich in einer mit Eis umgebenen Bleiflasche befand, einwirken. Das Gas wurde begierig absorbirt, nach und nach bildeten sich Dämpfe von Flussspathsäure, welche mit Oel vermengt waren, das Oel wurde zäher, nahm eine braune Farbe an, es entstanden aber keine Spuren von Krystallisation. Als die Gasentwickelung beendigt war, hatte sich auf dem Boden der Bleivorlage eine braune rauchende Flüssigkeit abgeschieden; und auf dieser schwamm die zähe braune Substanz des verwandelten Oels; ich überliess es einer 24stündigen Ruhe, bei einer Kälte von — 12° R. Nach Verfluss dieser Zeit hatte sich aber nichts Krystallinisches ausgeschieden. Ich versuchte nun, ob sich durch Auflösung in verschiedenen Mitteln keine Trennung bewerkstelligen lasse, aber auch dadurch wurde nichts bezweckt. So bereitete ich, nachdem ich das Oel zuvor von der braunen Flüssigkeit mit Wasser abgewaschen, welches einen stark sauren eigenthümlich harzartigen Geschmack davon angenommen hatte, eine Auflösung der Masse in Aether, in welchem es sich sehr leicht und vollständig löste, eine andere Lösung mit Petroleum, wobei zuerst eine weisse flockige Substanz ausgeschieden wurde, die sich aber bald wieder auflöste, und endlich eine Lösung in Terpentinöl, worin sich die Masse nur trübe auflöste. Diese möglichst concentrirten Lösungen wurden 24 Stunden lang einer Kälte von circa 15° R. ausgesetzt, es hatte sich dabei aber nichts Krystallinisches ausgeschieden. — In kaltem absoluten Weingeist war die Masse fast unlöslich, bei Erhitzung bis zum Kochen löste sich eine geringe Menge auf, welche sich nach dem Erkalten wie-

Digitized by Google

der in gelblichen Flocken ausschied, während der Erhitzung hatte die Masse das Ansehen von geschmolzenem Phosphor angenommen. Als ich einen Theil der Masse in einem Bleigefäss der Destillation unterwarf, destillirte ein rauchendes, aromatisch kampherartig schmeckendes Oel über, welches eine Verbindung der Flussspathsäure mit dem Oel zu sein scheint, es konnte jedoch kein krystallinischer Sublimat daraus erhalten werden. Einen andern Theil der Masse destillirte ich in einer gläsernen Retorte; dabei entstand ein dicker, weisser, krystallinischer Sublimat von aromatisch saurem Geschmack, welcher eine Verbindung von Fluorkiesel mit jenem kampherartigen Oel ist, ein grosser Theil der Flusssäure hatte sich auch zu Fluorkieselkalium verbunden, welches sich in krystallinischen Blättern zu Boden gesenkt hatte. Das rückständige Oel war durchsichtig, braun und fest geworden, in der Vorlage fand sich eine weisse, butterartige Masse, welche durch Aether in Fluorkiesel und ein Oel getrennt wurde, welches nach dem Verdunsten des Aethers zurückblieb, es war schwach gelb gefärbt, dickflüssig, besass einen Harzgeruch und enthielt keine Flussspathsäure. Aus diesem ergiebt sich, dass die Flussspathsäure keine krystallinische Verbindung mit dem Terpentinöl bildet, ob sie sich gleich zu einem eigenthümlichen Oele mit demselben verbindet. Uebrigens ist das Experimentiren mit dieser Säure theils wegen ihrer zerstörenden Eigenschaft, theils wegen der Undurchsichtigkeit der Apparate nicht sehr einladend.

LVIII.

Ueber den Alkohol von der Bereitung des knallsauren Quecksilberoxydes.

(Journal de Pharmacie, December 1839. S. 764.)

Die Fabrication des knallsauren Quecksilberoxydes zur Verfertigung von Zündhütchen ist seit einigen Jahren so wichtig geworden, und die Concurrenz hat den Preis so herunter gebracht, dass diejenigen, welche in Frankreich sich diesem Productionszweige widmen, natürlich Mittel aufsuchen mussten, um es für einen mässigeren Preis zu erhalten. Seit ungefähr drei Jahren hatte ein Fabricant von Zündhütchen, durch die Rathschläge eines Chemikers unterstützt, die Idee, die knallsauren

Salze, welche bis dahin in offenen Gefässen bereitet wurden, in verschlossenen zu verfertigen. Als diese Operation an der freien Luft vorgenommen wurde, hatte man unter manchen Umständen Gelegenheit zu bemerken, dass die mit dieser Arbeit beschäftigten Arbeiter eine ausserordentliche Mattigkeit und eine Eingenommenheit des Kopfes verspürten, die oft erst nach 24 oder 30 Stunden vollkommener Ruhe verschwanden.

Wird dagegen die Operation in verschlossenen Gefässen vorgenommen, so gewährt sie den Vortheil, dass die Arbeiter nicht den Ausströmungen ausgesetzt sind, die in vielen Fällen ihnen tödtlich werden können, bietet aber auch zugleich die Möglichkeit dar, aus den condensirten Flüssigkeiten Alkohol zu erhalten, den man wieder gebrauchen kann.

Es entstand in Paris die Frage, ob die Anwendung des Alkohols von der Bereitung der knallsauren Salze zu häuslichem Gebrauche nicht gefährlich sei, und der Gesundheitsrath von Paris beauftragte Hrn. Gaultier de Claubry, Versuche darüber anzustellen, welche dem Gouvernement in dieser Hinsicht Aufklärung geben könnten. Dem von diesem Chemiker abgestatteten Berichte entlehnen wir die meisten in dieser Abhandlung enthaltenen Details, die wir für nützlich hielten bekannt zu machen.

Die ätherartigen Flüssigkeiten, welche sich bei der Bereitung der knallsauren Salze condensiren, haben einen starken Geruch nach Salpeteräther und enthalten ausser dieser Flüssigkeit Alkohol, Quecksilber, Ameisensäure, Essigsäure und die Aether derselben, salpetrige Säure und Cyanwasserstoffsäure so wie einige andere bis jetzt nur wenig bekannte oder nicht gehörig studirte Körper. Athmet man einige Zeit hindurch den Dampf dieser complicirten Flüssigkeit ein, so bemerkt man bald eine peinliche Empfindung und einen Kopfschmerz, welcher sich besonders am Hinterhaupte fühlbar macht. Diese Unbehaglichkeit hängt aller Wahrscheinlichkeit nach von der Verdampfung einer kleinen Menge Cyanwasserstoffsäure ab, welche in der ätherartigen Flüssigkeit aufgelöst ist.

Wenn man diese ätherartigen Flüssigkeiten destillirt, indem man die Producte fractionirt, so gehen die Portionen, welche den Geruch der Cyanwasserstoffsäure in einem hohen Grade zeigen, und wenn dieses fractionirte Product mit destillirtem

Digitized by Google

Wasser verdünnt und mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt wird, so bildet sich sogleich darin ein weisser Niederschlag, der in kalter Salpetersäure unlöslich, in siedender Salpetersäure unter Entwickelung eines Geruches nach bittern Mandeln, löslich ist, eben so auch in Ammoniak. Trocknet man endlich eine Portion des Niederschlages, und erhitzt ihn in einer Röhre, so entwickelt sich Cyan, und das Metall wird reducirt.

Wenn man dagegen, statt das ätherartige Product zu destilliren, es direct mit salpetersaurem Silberoxyd behandelt, nachdem man es zuvor mit Wasser verdünnt hatte, so erhält man einen reichlichen Niederschlag, welcher eine gewisse Menge metallischen Silbers enthält, welches durch einige der in der Flüssigkeit enthaltenen Producte reducirt wurde.

Die durch die Bereitung der knallsauren Salze in verschlossenen Gefässen erhaltenen ätherartigen Flüssigkeiten blieben anfangs ohne Anwendung. Später dachte man daran, sie zu verwenden, indem man sie mit dem Alkohol mengte, welcher zur Bereitung einer neuen Menge von knallsaurem Quecksilberoxyd dienen sollte. Man bemerkte aber bald, dass sie auf die Menge und die Natur des Productes einen schädlichen Einfluss ausüben, und man war daher genöthigt, auf ihre weitere Anwendung Verzicht zu leisten.

Mittlerweile liess sich der Zündhütchen-Fabricant Gaupillat ein Patent auf die Gewinnung des in diesen ätherartigen Flüssigkeiten enthaltenen Alkohols geben, und diese Gewinnung gab eine hinreichend grosse Menge, um sie der Consumtion zu überlassen.

Das von diesem Fabricanten befolgte Verfahren besteht darin, dass die condensirten Flüssigkeiten mit Kreide gesättigt werden und das von dem festen Rückstande abgeschiedene Product destillirt wird. Diese Sättigung, welche in grossen Bottichen und an freier Luft stattgefunden hatte, gab Veranlassung zu mehreren Unfällen unter den Arbeitern, und bewirkte so nachdrückliche Klagen von Seiten der Nachbarn von Gaupillat's Fabrik, dass dieser dadurch bestimmt wurde, die Operation in einem, von jeder Wohnung entfernten, Gebäude vornehmen zu lassen.

Die ersten der durch Destillation der mit Kreide gesättigten Flüssigkeiten gewonnenen Producte wurden wegen ihres deutlichen Geruches nach salpetriger Säure, so wie auch we-

Digitized by Google

gen der kleinen Menge Cyanwasserstoffsäure, die sie enthalten konnten, bei Seite gesetzt. Auch die genauesten Versuche haben in dem erhaltenen Alkohol, so wie er verkauft wird, die Anwesenheit dieser Säure nicht entdecken lassen. Ob aber gleich die chemische Reaction, welche während der Sättigung vor sich geht, die in den Flüssigkeiten vorhandene Cyanwasserstoffsäure allem Anschein nach zersetzen muss, so glaubte man doch, da aus Mangel an Sorgfalt bei der Operation sich leicht eine mehr oder weniger beträchtliche Menge davon in dem Alkohol, dessen Anwendung alsdann sehr gefährlich würde, vorfinden könnte, das Gouvernement angehen zu müssen, um seinen Verbrauch zu häuslichen Zwecken zu untersagen.

Der bei Bereitung der knallsauren Salze gewonnene Alkohol, den die Fabricanten nicht wieder gebrauchen wollen, und den sie zu verkaufen beabsichtigten, wird daher dergestalt denaturalisirt werden müssen, dass man die Ueberzeugung hat, er werde nicht als Getränk consumirt.

Ferner werden die Zündhütchenfabricanten gehalten sein, die Sättigung der condensirten Flüssigkeiten bei Bereitung der knallsauren Salze in Gefässen, die mit einem Deckel versehen sind, in dem sich eine Röhre befindet, so wie an gehörig gelüfteten Orten vorzunehmen.

Berichtigung.

Im 19 Bde. p. 50 des Journals befindet sich eine Notiz über einige Producte aus dem Holzgeiste. Ich sehe mich veranlasst, hiermit zu erklären, dass die Untersuchungen über den Holzgeist von den Hrn. Weidmann und Schweizer selbstständig durchgeführt wurden und ich Hrn. Marchand in der Kürze die Resultate ihrer Untersuchung mitgetheilt habe. Auch soll es pag. 60 Zeile 3 v. u. heissen: dieses Harz ist wahrscheinlich das Aldehydharz von Liebig.

Dr. Loewig.

Durch ein Versehen ist in der Mittheilung der interessanten Notiz des Hrn. Prof. Loewig über die Producte des Holzgeistes der Eingang derselben weggelassen worden, worin die Hrn. Schweizer und Weidmann als diejenigen genannt werden, denen wir diese umfassende und so trefflich durchgeführte Arbeit verdanken; ich glaube es den genannten Hrn. schuldig zu sein, diese Bemerkung hier mitzutheilen und die Leser des Journals namentlich darauf aufmerksam zu machen.

R. F. Md.

Digitized by Google

LIX.

Untersuchungen über den Indigo.

Von

OTTO LINNÉ ERDMANN.

Erste Abhandlung.

Zusammensetzung des Indigblau. Producte, welche durch die Einwirkung von Chlor und Brom auf dasselbe entstehen. Verhalten dieser Producte gegen die fixen Alkalien.

Die bewundernswürdige Arbeit der Hrn. Liebig und Wöhler über die Natur der Harnsäure hat zuerst dargethan, welcher überaus mannigfaltigen Umsetzungen die Elemente quaternär zusammengesetzter organischer Körper fähig sind. Es liess sich erwarten, dass die wunderbare Beweglichkeit der Atome, welche die genannten Forscher an der Harnsäure nachgewiesen haben, nicht das einzige Beispiel dieser Art bleiben und dass man bald zur Entdeckung ähnlicher merkwürdiger Verhältnisse bei andern stickstoffhaltigen Körpern gelangen werde. Ich richtete meine Aufmerksamkeit in dieser Voraussetzung auf den Indigo, dessen Natur, ohngeachtet der zahlreichen und vortrefflichen darüber angestellten Untersuchungen, doch noch so wenig bekannt ist, dass wir über das Verhalten desselben unter dem Einflusse zersetzender Reagentien kaum mehr als einige unvollständige und unzusammenhängende Erfahrungen besitzen. Eine Reihe von Versuchen, welche ich über das Verhalten des Indigfarbstoffes gegen Chlor, Brom, Salpetersäure und einige Superoxyde angestellt habe, hat mir einen überraschenden Reichthum an merkwürdigen und unerwarteten Thatsachen dargeboten, die in mehrfacher Beziehung für die Theorie der Chemie von Wichtigkeit zu werden versprechen. Indessen sind die beobachteten Erscheinungen zum Theil so räthselhaft und verwickelt und es treten der Untersuchung derselben so viele Schwierigkeiten entgegen, unter denen Mangel an Material, bei den Versuchen mit den in kleineren Mengen sich erzeugenden

Substanzen, keine der geringsten ist, dass ich eine baldige Vollendung der ganzen, nach mehreren Richtungen sich verzweigenden Arbeit nicht hoffen kann. Ich werde deshalb die erhaltenen Resultate nur nach und nach in einer Reihe von Abhandlungen veröffentlichen können. Der hier folgende erste Theil meiner Untersuchungen umfasst, nächst den Versuchen über die Elementarzusammensetzung des Indigs, die Zersetzungen, welche derselbe durch Chlor und Brom erleidet, die aus dieser Zersetzung hervorgehenden neuen Verbindungen und die Metamorphosen, welche diese Zersetzungsproducte unter dem Einflusse der fixen Alkalien erleiden.

Das Verhalten der stickstoffhaltigen organischen Körper gegen Chlor ist bisher noch gar nicht der Gegenstand einer besondern Untersuchung gewesen. Das Verhalten des Indigs bei der Zersetzung durch Chlor und Brom, unter Mitwirkung des Wassers, giebt den Beweis, dass hier eins der reichsten Felder für interessante Forschungen vernachlässigt worden ist. Es lässt sich mit Sicherheit erwarten, dass fortgesetzte Untersuchungen, in dieser Richtung angestellt, die wichtigsten Aufschlüsse geben werden.

Ein besonderes Interesse erhalten die hier mitzutheilenden Resultate dadurch, dass sie einen Beitrag zur Lösung der wichtigen Tagesfrage in der organischen Chemie, über die allgemeine Gültigkeit der sogenannten Substitutions-Theorie des Hrn. Dumas, liefern. Ich werde mich zwar zunächst auf die Mittheilung von Thatsachen beschränken und meine Ansichten über die Entstehungsweise und die Constitution der erhaltenen Producte erst nach Beendigung der ganzen Arbeit darlegen, so viel lehren jedoch die mitzutheilenden Versuche mit Gewissheit, dass die Producte, welche der Indig bei der Zersetzung durch Chlor und Brom liefert, nicht durch eine einfache Austauschung von Wasserstoff gegen Chlor und Brom entstehen können.

Bei meinen Analysen habe ich mich, wo nicht das Gegentheil ausdrücklich angegeben ist, des von Hrn. Hess beschriebenen Apparates*) bedient und mich dabei von seiner Zweckmässigkeit vollständig überzeugt. Sicherheit des Resultats,

*) S. Journ. Bd. XVII. p, 399.

Digitized by Google

Eleganz und Bequemlichkeit in der Handhabung sind unbestreitbare Vorzüge desselben, welche die grössere Kostspieligkeit leicht übersehen lassen.

Man hat diesem Apparate den Vorwurf gemacht, dass er zu complicirt sei. In der That erfordert seine Aufstellung grösseren Raum und die Anwendung setzt Aufmerksamkeit und einige Geschicklichkeit voraus. Man würde deshalb sehr Unrecht thun, Anfängern in der analytischen Chemie ihre Uebungsarbeiten mit diesem Apparate anstellen zu lassen. Wer sich aber mit dem gewöhnlichen Verfahren gehörig vertraut gemacht hat, wird ihn gewiss mit Vortheil benutzen. Ich gestehe, dass ich anfangs gegen die Anwendung desselben eingenommen war und dass erst die Nothwendigkeit, die kleinen Wasserstoffgehalte meiner Indigpräparate mit der möglichsten Schärfe zu bestimmen, mich veranlasste, zu einem Apparate meine Zuflucht zu nehmen, von welchem ich das Vorurtheil hegte, dass seine Anwendung in hohem Grade zeitraubend sei. Dass sie es nicht ist, sobald man den Apparat einmal gehörig vorgerichtet hat, davon überzeugt man sich leicht beim Gebrauche. Man ist mit demselben recht wohl im Stande, 2, ja sogar 3 Verbrennungen hinter einander in Zeit von 6 bis 7 Stunden auszuführen. Sobald der Apparat täglich im Gebrauche ist, kann man natürlich ein weit grösseres Gasometer damit verbinden, als Hr. Hess vorschreibt.

Zur Verbrennung der chlor-, brom- und kalihaltigen Substanzen bediente ich mich des chromsauren Bleioxydes. Das bei der Verbrennung mit diesem Salze sich bildende Chlorblei ist weit weniger flüchtig als das Chlorkupfer, indessen wird doch leicht etwas Chlorblei oder Bromblei durch den Gasstrom in die Chlorcalciumröhre übergeführt und es kann also auch bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd nicht immer vermieden werden, dass die Wasserstoffgehalte etwas zu hoch ausfallen. Diess geschieht vorzüglich bei flüchtigen Körpern, die erst vollkommen verbrennen, indem sie dampfförmig über das glühende chromsaure Bleioxyd hinstreichen. Aber auch bei nicht flüchtigen chlor- oder bromhaltigen Körpern tritt dieser Uebelstand ein, wenn man sie in einem in die Röhre geschobenen Schiffchen zersetzt, so dass erst die dampfförmigen Producte der trocknen Destillation derselben durch das chromsaure Bleioxyd

verbrannt werden. Um den hieraus entstehenden Fehler möglichst zu vermeiden, habe ich mich bei meinen neueren Analysen der Schiffchen nicht mehr bedient, sondern die Substanz in der Röhre mittelst eines starken nach Art eines Korkziehers gewundenen Drathes mit dem Verbrennungsmittel gemengt, wobei es auf grosse Genauigkeit der Mengung natürlich nicht ankommt, da der nach beendigter Verbrennung durch die Röhre geleitete Sauerstoffstrom jedes zurückgebliebene Kohlentheilchen vollständig verbrennt. Ich ziehe überhaupt dieses Verfahren, die Substanz in der Röhre mit dem Verbrennungsmittel zu mengen, auch bei chlorfreien Substanzen, der Anwendung der Schiffchen vor. Um nämlich die Zersetzung der im Schiffchen liegenden Substanz mit der erforderlichen Genauigkeit beobachten zu können, darf die unter die Glasröhre gelegte Blechrinne nur ziemlich flach sein. In diesem Falle ist man aber bisweilen einem Zerspringen der Röhre ausgesetzt, indem die Flamme der Lampe die nicht geschützten Seiten der Röhre treffen kann. Hat man dagegen die Substanz mit dem Verbrennungsmittel gemengt, so bedarf es der Beobachtung des Vorgangs in der Röhre nicht. Man kann dann die Röhre in einer Rinne von schwachem Blech mit so hohen Seitenwänden legen, dass das Glas nirgends von der Flamme unmittelbar berührt wird, und in diesem Falle hat man nie, selbst nicht bei Anwendung von schon gebrauchten Röhren, ein Zerspringen derselben zu fürchten. Man regulirt den Gang der Verbrennung, wie bei der Verbrennung ohne Sauerstoff, nach der Gasentwickelung. Es bedarf bei diesem Verfahren natürlich nicht der schwer schmelzbaren böhmischen Röhren, die immer nur schwierig in den brauchbaren Dimensionen zu haben sind. Den hinteren Theil der Verbrennungsröhre, die einige Zolle länger sein muss als bei dem gewöhnlichen Verfahren, verbinde ich nicht durch einen Kork, sondern durch ein Kautschukrohr mit der Kaliröhre, wodurch der Apparat beweglicher wird. Ausserdem verbinde ich den Absorptionsapparat bei stickstoffhaltigen Körpern noch mit einem kleinen gewogenen Rohre mit Kalihydrat. Dieses vermehrt indessen sein Gewicht selten um mehr als 3 Milligramme, selbst wenn 80 — 100 Cb. C. Sauerstoff nach beendigter Verbrennung durch das Rohr geleitet werden. Den Kork, welcher das Chlorcalciumrohr mit der Verbrennungsröhre verbindet,

bekleide ich mit einem Stücke Blattblei. Man kann denselben auf diese Weise durch einige kleine Handgriffe, die sich allerdings schwerer kurz beschreiben als ausführen lassen, so vollkommen gegen das Eindringen oder Austreten von Feuchtigkeit schützen, dass es ganz überflüssig ist, den Kork zu trocknen, wodurch er immer an Weichheit und Elasticität verliert. Ich habe mich zum Ueberflusse durch einen directen Versuch davon überzeugt, dass mein Verfahren vollkommene Genauigkeit gewährt. Eine in einem Glaskügelchen abgewogene Menge Wasser wurde in die mit glühendem Kupferoxyd gefüllte und erkaltete Röhre gebracht, ein Chlorcalciumrohr mittelst des verbleiten Korkes vorgelegt und dann wie bei einer Analyse verfahren. Nach Beendigung des Versuches fand sich das Gewicht der Chlorcalciumröhre *genau* um das Gewicht des angewandten Wassers vermehrt.

Es ist bei Anwendung der Hess'schen Methode recht wohl möglich, den gewöhnlichen Wasserstofffehler, insofern er von Feuchtigkeit in der Mischung und im Apparate abhängt, vollkommen zu vermeiden. Dagegen kann es geschehen, dass Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt zu klein ausfallen, wenn der Sauerstoffstrom nicht lebhaft genug ist, um ein Zurücktreten von Wasserstoff und Kohlensäure in die Kaliröhre, durch welche der Sauerstoff zugeführt wird, zu verhindern. Ein einfaches Mittel gegen diesen Fehler, den man übrigens bei einiger Aufmerksamkeit leicht vermeidet, besteht darin, dass man das Kalirohr an seinem gegen die Verbrennungsröhre gerichteten Ende in eine Spitze auszieht, eben weit genug, um den stärksten Gasstrom zu gestatten, welchen man gegen das Ende der Verbrennung nöthig hat. Die kleinen Wasserstofffehler, welche man in den nachstehenden Analysen findet, rühren gewiss grösstentheils, abgesehen von den unvermeidlichen Wägungsfehlern, unvollständiger Reinheit der Präparate u. s. w., davon her, dass kleine Mengen von Chlorblei mit dem Wasser übergingen. Oft waren dieselben durch weissliche Beschläge am vorderen Theile der Chlorcalciumröhren erkennbar, die von Schwefelwasserstoffgas schwarz gefärbt wurden.

Bei Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen im Hess'schen Apparate geschieht es leichter als bei der Verbrennung mit blossem Kupferoxyd, dass Stickstoffoxyd sich bildet. Man

erkennt diess an der Bildung gelber Dämpfe im Kaliapparate. Der Fehler findet aber fast nie statt, wenn man die Substanz mit dem Verbrennungsmittel gemengt hat, indem dann die Verbrennung noch regelmässiger geleitet werden kann als bei Anwendung der Schiffchen. Ich bin nur selten in dem Falle gewesen, Analysen aus dem Grunde verwerfen zu müssen, weil gelbe Dämpfe bei der Verbrennung erschienen waren.

Die Stickstoffbestimmung geschah nach dem Verfahren von Dumas, mittelst des von Marchand und mir beschriebenen Apparates. *) Zur Bestimmung des Chlors und Broms wurde die Substanz mit reinem gebrannten Kalk gemengt, das Gemenge in eine gewöhnliche Verbrennungsröhre gefüllt, auf deren Boden sich etwa 1 Zoll hoch Kalk befand, vor dieselbe noch eine Schicht Kalk in Stücken gebracht und dann die Röhre allmählig fortschreitend, wie bei einer organischen Analyse, zwischen Kohlen oder über der Hess'schen Lampe erhitzt, die gebrannte Masse in Salpetersäure gelöst, von der Kohle abfiltrirt und mit salpetersaurem Silber gefällt.

Indigblau.

Um mir die zu meinen Versuchen erforderlichen sehr bedeutenden Mengen von Indigblau zu verschaffen, bediente ich mich anfangs der Methode von Berzelius, musste dieselbe aber wegen zu grosser Umständlichkeit und Kostspieligkeit verlassen. Ich bereitete das Indigblau später blos durch Reduction ohne vorherige Behandlung des Indigs mit Schwefelsäure, Kali u. s. w. Man erhält nämlich, wie schon W. Crum angegeben hat, ein ziemlich reines Indigblau durch Fällung der klaren Flüssigkeit einer kalten Indigküpe mittelst Salzsäure und Auswaschen des gefällten Farbstoffes. Ich stellte zu diesem Behufe eine sehr concentrirte kalte Küpe (Indigansatz der Färber) mit 5 Pfd. des feinsten Indigs, 15 Pfd. Kalk, 10 Pfd. Eisenvitriol und etwa 300 Pfd. Wasser nach der gewöhnlichen Weise an. Die geklärte Auflösung von reducirtem Indigblau wird mittelst eines Hebers in ein Gefäss, welches verdünnte Salzsäure enthält, unter beständigem Umrühren der sauren Flüssigkeit übergezogen und der gebildete Niederschlag an der Luft ausge-

*) S. Journ. Bd. XIV. p. 206.

waschen. Der Rückstand in der Küpe wird wiederholt mit heissem Wasser, nöthigenfalls unter Zusatz von Kalk, aufgerührt und giebt nach dem Klären noch neue Mengen von Indigblau.

Das auf diese Art gewonnene Indigblau enthält noch den grössten Theil des Indigroth und etwas schwefelsauren Kalk, dessen Menge jedoch 0,75 p.C. in der Regel nicht übersteigt. Das Indigroth lässt sich dem gefällten Indig nur sehr schwierig durch oft wiederholtes Auskochen mit Alkohol entziehen. Man kann aber den grössten Theil desselben dadurch entfernen, dass man den gefällten Indig auf's Neue reducirt und durch Salzsäure ausfällt. Die vom wiederholt gefällten Indig ablaufende saure Flüssigkeit, welche im ersten Augenblicke blassgelb oder fast farblos ist, färbt sich an der Luft bald bräunlich-violett, trübt sich und setzt beim Stehen ein violettes Pulver ab, das fast reines Indigroth zu sein scheint und sich in siedendem Alkohol ohne Rückstand mit tief roth-violetter Farbe auflöst. Indigblau, welches viermal hinter einander reducirt und wieder ausgefällt worden war, färbte den Alkohol beim Sieden damit nur noch rein blassblau. Das Auskochen mit Alkohol von 0,83 spec. Gew. wurde 5 — 6mal wiederholt. Bisweilen geschah es, dass die letzten Antheile von Alkohol sich fast gar nicht mehr färbten. In der Regel färbt er sich aber auch nach 4 — 6maligem Auskochen noch blau durch Aufnahme von Indigblau.

Dumas hat für das Indigblau die Formel $C_{16} H_{10} N_2 O_2$ aufgestellt. Einige früher von mir durch Verbrennung mit Kupferoxyd angestellte Analysen von reinem Indigblau lieferten mir Resultate, welche sich dieser Formel ziemlich gut anpassten, aber doch einen höheren Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt gaben, als die Formel fordert.

Meine neueren Versuche mit dem Hess'schen Apparate dagegen haben mir sehr abweichende Resultate gegeben. Es wurde dazu das viermal reducirte und durch Alkohol völlig erschöpfte Indigblau angewandt.

0,228 Grm. gaben 0,622 $\dot{C}$ 0,082 $\dot{H}$.

0,242 Grm. gaben 0,660 $\dot{C}$ 0,086 $\dot{H}$.

0,253 Grm. gaben 23 Cb.C. Stickstoff bei 13° und 0,747 M. B. = 0,02675 Stickstoff.

0,359 Grm. gaben 32 Cb.C. bei 6° C. und 0,740 M.B. = 0,03828 Stickstoff.

Diese Zahlen geben für 100 Th.:

	1.	2.
Kohlenstoff	75,430	75,406
Wasserstoff	3,992	3,940
Stickstoff	10,573	10,650.

Ein Theil des zu den vorstehenden Versuchen angewandten Indigblau wurde vorsichtig im luftleeren Raume sublimirt, die Krystalle zerrieben, mit Alkohol ausgekocht, der sich dabei anfangs wieder violett, nach mehrmaligem Auskochen aber nur rein hellblau färbte, und dann nochmals analysirt.

0,255 gaben 0,700 C und 0,088 H.

Diess giebt in 100 Th.:

Kohlenstoff	75,904
Wasserstoff	3,828.

Der gefundene Kohlenstoffgehalt ist, wie man sieht, bedeutend höher, als man ihn bisher angenommen hat, eine Folge der vollkommenen Verbrennung im Sauerstoffstrome. Bei keinem der angeführten Versuche zeigte sich eine Spur von gelben Dämpfen im Kaliapparate. Um jedoch dem Einwurfe, dass die Bildung von Stickstoffoxyd den Kohlenstoffgehalt habe höher erscheinen lassen, vollständig zu begegnen, habe ich das Indigblau auch ohne Anwendung von Sauerstoffgas im Liebig'schen Apparate verbrannt. Ich bediente mich dabei einer 3-Fuss langen Röhre, mischte das Indigblau äusserst sorgfältig mit einer sehr grossen Menge Kupferoxyd und legte vor die Mischung und das Kupferoxyd noch eine 8 Zoll lange Schicht von feinzertheiltem metallischen Kupfer.

0,563 gaben hierbei 1,544 Kohlensäure = 75,808 p.C. Kohlenstoff.

Dieser Versuch beweist, dass die Bildung von Stickstoffoxyd keinen nachtheiligen Einfluss auf die Richtigkeit meiner Versuche gehabt haben kann, um so weniger, als der Indig überhaupt nicht zu den Körpern gehört, welche bei der Verbrennung leicht Stickstoffoxyd liefern. Er zeigt aber zugleich, dass es bei recht sorgfältiger Mischung wohl möglich ist, den Indig mit Kupferoxyd allein vollständig zu verbrennen. Dass diess indessen schwierig ist, haben mir meine früheren Versuche

Digitized by Google

gelehrt, bei welchen ich 72,9 — 73,9 p.C. Kohlenstoff erhielt. Diese Schwerverbrennlichkeit des Indigs erklärt auch den Umstand, dass die Bestimmung des Stickstoffgehalts, wenn dabei die Röhre mit gehöriger Sorgfalt luftleer gemacht wird, immer etwas zu niedrig ausfällt, denn es ist einleuchtend, dass die unverbrannt in der Verbrennungsröhre zurückbleibende Kohle etwas Stickstoff zurückhalten muss.

Die erhaltenen Zahlen führen auf folgende Formel:

		Berechnet.	Gef. im Mittel.
C_{32}	= 2445,92	75,84	75,70
H_{20}	= 124,79	3,87	3,92
N_4	= 354,08	10,90	10,61
O_3	= 300,00	9,39	9,77
	3224,79	100,00	100,00.

Marchand hat auf meine Bitte eine Analyse des Indigblau angestellt, deren Resultat ganz dem meinigen entspricht. Er wendete sublimirtes und wiederholt mit Alkohol ausgekochtes Indigblau an. 0,412 Grm. gaben ihm 1,128 Kohlensäure und 0,150 Wasser = 75,70 C und 4,04 H.

0,609 Grm. gaben ferner bei 8° und 752 M. B. 55 Cb. C. Stickstoff = 10,88 p.C.

Das Wasser war bei diesem Versuche besonders aufgefangen worden und zeigte keine saure Reaction.

Die von mir angenommene Formel giebt ganz nahe das Doppelte des von Dumas aus der Verbindung des Indigblau mit Schwefelsäure abgeleiteten Atomgewichts, und der Unterschied zwischen der von mir gefundenen Zusammensetzung von den durch Hrn. Dumas bestimmten Zahlen beschränkt sich auf den Sauerstoffgehalt, welcher eine Aenderung erleidet, die den Ansichten von Dumas über die Indigblauschwefelsäure keinesweges ungünstig ist.

Das Indigblau, dessen ich mich zu meinen Versuchen über die Einwirkung des Chlors und Broms bediente, wurde gewöhnlich mit seinem ganzen Gehalte an Indigroth angewandt, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass das Indigroth keinen wesentlich nachtheiligen Einfluss auf die Reaction ausübt. Das Indigroth verwandelt sich bei der Behandlung mit Chlor in eine braune harzähnliche, in Wasser unlösliche, in Alkohol lösliche Masse, deren Trennung von den Hauptproducten der Reaction

des Chlors auf das Indigblau keinen Schwierigkeiten unterliegt. Uebrigens ist auch die Menge des dem Indigblau anhängenden Indigroth überaus gering.

Verhalten des Indigblau gegen Chlor.

Im trocknen Zustande wirken Chlor und Indigblau weder bei niedriger Temperatur noch bei 100° auf einander ein. Ich brachte getrocknetes und feinzerriebenes Indigblau in den Liebig'schen Trockenapparat und leitete einen Chlorstrom, der zuerst durch Schwefelsäure und dann noch durch ein Rohr mit Chlorcalcium gegangen war, anhaltend bei — 2° darüber. Es erfolgte keine Veränderung, das Indigblau behielt seine Farbe und es entband sich nicht eine Spur von Chlorwasserstoffsäure. Der Erfolg blieb derselbe, als der Apparat mit siedendem Wasser umgeben wurde. Die Erscheinungen sind also wie beim Lakmus, das nach Davy's Versuchen von trocknem Chlor ebenfalls nicht verändert wird.

Wird dagegen das Indigblau mit Wasser zum dünnen Brei angerührt und dann ein Strom von Chlorgas hineingeleitet, so verschwindet die blaue Farbe des Indigs allmählig, die Masse färbt sich erst graugrün und zuletzt gelb. Die dabei entstehende Chlorwasserstoffsäure bleibt fast gänzlich in der Flüssigkeit aufgelöst. Es entwickelt sich während der Reaction weder Kohlensäure noch ein anderes gasförmiges Product. Die Erscheinungen bei der Zersetzung des Indigs durch Chlor sind etwas verschieden je nach der Temperatur, bei welcher sie erfolgt. Im Allgemeinen ist es am besten, die Temperatur möglichst niedrig zu halten. Die Zersetzung erfolgt dann vollständiger und schneller. Der gechlorte Indig scheidet sich, wenn man die Flüssigkeit, nachdem sie kein Chlor mehr absorbirt, ruhig stehen lässt, als ein rostgelber oder fast orangefarbener zarter Brei ab. Die überstehende Flüssigkeit ist gelbroth gefärbt. Hat man die Temperatur nicht niedrig gehalten, so fällt der Absatz mehr körnig aus und hat eine tiefere Farbe; hält man aber die Flüssigkeit warm, so bäckt die Masse zu harzigen Klumpen zusammen, welche auch nach der längsten Einwirkung des Chlors noch viel unzersetzten Indig enthalten.

Die mit Chlor behandelte Masse ist ein Gemenge verschiedener Producte. Unterwirft man sie der Destillation, so geht mit der wässrigen Flüssigkeit ein festes flüchtiges Product über,

Digitized by Google

das sich in weissen Schüppchen oder nadelförmigen Krystallen im Halse der Retorte und in der Vorlage anlegt.

Dieses flüchtige Product will ich vorläufig *Chlorindopten* nennen. Man wird später sehen, dass es sich durch Kali in zwei verschiedene Verbindungen zerlegen lässt.

Die zugleich übergehende wässerige Flüssigkeit besitzt einen Geruch, welcher an Ameisensäure erinnert. Destillirt man dieselbe nochmals für sich, sättigt die zuerst übergehende Portion mit Silberoxyd und kocht die vom gebildeten Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, so wird metallisches Silber reducirt. Diess veranlasste mich anfangs zu der Annahme, dass die Flüssigkeit etwas Ameisensäure enthalte. Indessen besitzt auch die wässrige Auflösung des durch wiederholte Sublimation gereinigten Chlorindoptens die Eigenschaft, das Silber in der Siedehitze zu reduciren, und ich habe mich später durch einen ganz entscheidenden Versuch von der Abwesenheit der Ameisensäure überzeugt. Sättigt man nämlich die vom Chlorsilber abfiltrirte silberhaltige Flüssigkeit mit Kali, dampft sie nach dem Abfiltriren ab und destillirt den Rückstand mit Phosphorsäure, so geht Chlorindopten über; die mit demselben überdestillirende Flüssigkeit besitzt nicht den Geruch der Ameisensäure und giebt mit Bleizuckerlösung keine Reaction. Der der Ameisensäure ähnliche Geruch des ersten Destillats gehört demnach der Mischung von Salzsäure und Chlorindopten an.

Kocht man, nachdem der grösste Theil des Chlorindoptens übergegangen ist, den Rückstand in der Retorte wiederholt mit vielem Wasser aus, so wird er, mit Zurücklassung einer bald grösseren bald kleineren Menge einer braunen harzähnlichen Substanz aufgelöst. Die siedend filtrirte Auflösung setzt beim Erkalten ein rothgelbes krystallinisches Pulver ab. Die Flüssigkeit, aus welcher sich dasselbe abgesetzt hat, liefert beim Abdampfen noch einen Antheil, der aber unreiner und harzhaltig ist. Man reinigt ihn durch nochmaliges Auskochen mit Wasser, wobei der grösste Theil des Harzes zurückbleibt. Das erhaltene Product löst sich in siedendem Alkohol, mit Zurücklassung von etwas Gips aus dem Indigblau, auf und krystallisirt beim langsamen Erkalten der Lösung in morgenrothen verworrenen Blättchen und Nadeln. Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist indessen eben so wenig constant als die des

aus der wässerigen Lösung abgesetzten Pulvers. Nach vielen vergeblichen Versuchen, in die erhaltenen widersprechenden Resultate der Analysen Uebereinstimmung zu bringen, ergab sich endlich, dass das rothe Product aus zwei einander in allen ihren Eigenschaften überaus ähnlichen Verbindungen gemengt ist, die man durch wiederholtes Umkrystallisiren scheiden kann, indem die eine löslicher in Alkohol ist als die andere. Ich nenne die schwerer lösliche und zuerst anschiessende Verbindung *Chlorisatin*, die leichter lösliche, weil sie, bei übrigens gleicher Zusammensetzung, doppelt so viel Chlor enthält als die erste, *Bichlorisatin*. Die letztere Verbindung entsteht immer, selbst wenn die Zersetzung des Indigs durch Chlor nicht vollständig geschehen ist, in grösserer und vielleicht doppelt so grosser Menge als das Chlorisatin.

Wird die saure Flüssigkeit, aus welcher das Gemenge von Chlorisatin und Bichlorisatin sich abgesetzt hat, abgedampft, so entwickelt sie eine reichliche Menge von Salzsäure und zuletzt erhält man Krystalle von Salmiak. Ich gehe jetzt zur Beschreibung der genannten Producte der Reaction und ihrer Veränderungen durch die Alkalien über.

Chlorindopten.

Man erhält diesen Körper, wie ich angeführt habe, wenn die durch Behandlung des Indigblau mit Chlor erhaltene Masse destillirt wird. Es ist schwer, sich grössere Quantitäten dieses Körpers zu verschaffen. Obwohl nämlich die Menge, in welcher er sich erzeugt, nicht ganz unbedeutend ist, so geht doch die Destillation der breiartigen Masse, wobei ein heftiges Aufstossen kaum zu vermeiden ist, nur sehr schwierig von Statten. Erhält man die Temperatur der Flüssigkeit unter dem Siedepuncte, so geht fast nichts als Wasser über, und selbst wenn man den Siedepunct durch Auflösen von Chlorcalcium in der Flüssigkeit erhöht, muss die gechlorte Masse wiederholt mit der übergegangenen Flüssigkeit destillirt werden, um einen einigermaassen beträchtlichen Theil des flüchtigen Productes zu erhalten. Kocht man dagegen die Masse an der Luft aus, so verflüchtigt sich das Chlorindopten ziemlich leicht, wie man an dem erstickenden und reizenden Geruche der siedenden Flüs-

sigkeit erkennt. Man würde die Destillation aus diesem Grunde vielleicht am besten in einem Gasstrome vornehmen.

Die übergegangene feste Substanz wird durch nochmalige Destillation mit Wasser oder durch sehr vorsichtige Sublimation gereinigt, wobei sie in Gestalt sehr weisser, feiner, leichtzerreiblicher Nadeln und Blättchen von einem eigenthümlichen unangenehmen Geruche erhalten wird. Sie gleicht in ihren äussern Eigenschaften einem Stearopten. In der Wärme schmilzt sie zu einem farblosen Oele und beginnt zu verdampfen. Bei zu starker Einwirkung der Wärme wird sie gebräunt und theilweise zersetzt. Für sich ist sie nicht sehr leicht flüchtig, leichter verflüchtigt sie sich im Dampfe von siedendem Wasser. In kaltem Wasser ist sie sehr wenig, reichlicher in heissem löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in krystallinischen Flocken aus. In Alkohol löst sie sich schon in der Kälte, weit leichter aber in der Wärme auf und wird aus dieser Lösung durch Wasser ausgefällt. Sowohl die wässrige als die weingeistige Lösung des sorgfältig ausgewaschenen Chlorindoptens reagiren sauer. Die Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht verändert. Das Chlorindopten enthält keinen Stickstoff; es besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Chlor.

Um die Substanz trocken zu erhalten, wurde sie einige Tage im Vacuo über Schwefelsäure aufbewahrt, wobei sie indessen fortwährend durch Verdampfung an Gewicht verlor. Die Verbrennung lässt sich nicht in Schiffchen bewirken, da sich der Körper bei einer gewissen Temperatur plötzlich zersetzt. Sie wurde deshalb mit chromsaurem Bleioxyd in der Röhre gemischt, wobei die Verbrennung leicht vor sich geht.

0,573 Grm. gaben 0,084 Wasser, 0,766 Kohlensäure.
0,379 Grm. gaben 0,060 Wasser, 0,515 Kohlensäure.
0,316 Grm. gaben 0,043 Wasser, 0,423 Kohlensäure.
0,495 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 1,086 Chlorsilber.
0,389 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,858 Chlorsilber.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	36,962	37,536	37,012
Wasserstoff	1,626	1,721	1,515
Chlor	54,123	54,411	
Sauerstoff	6,289	6,331	

Digitized by Google

Ich habe in einer vorläufig publicirten Notiz aus diesen Zahlen die Formel $C_8 H_4 Cl_4 O$ oder $C_{32} H_{16} Cl_{16} O_4$ abgeleitet, welche der gefundenen Zusammensetzung ziemlich nahe entspricht, wie folgende Vergleichung zeigt.

	At.	Ber.	Gef. Mittel.
C_8	= 611,48	37,70	37,170
H_4	= 24,95	1,53	1,619
Cl_4	= 885,30	54,58	54,267
O	= 100,00	6,19	6,944
	1621,73	100,00	100,000.

Indessen zeigt das Verhalten der Substanz gegen Kali, dass sie aus zwei Substanzen besteht, von denen die eine ein indifferenter Körper, die andere aber eine Säure ist. Ich halte es für wahrscheinlich, dass beide nur mit einander gemengt sind. Uebergiesst man nämlich den Körper, welchen ich Chlorindopten genannt habe, mit Kalilauge, so verändert sich augenblicklich der unangenehme Geruch desselben in einen ziemlich angenehmen, welcher einige Aehnlichkeit mit Fenchel oder noch mehr mit Kerbel (*Scandix Cerefolium* Linn.) besitzt. Die Veränderung erfolgt eben so leicht bei Anwendung von kohlensaurem Kali, wobei sich zugleich Kohlensäure entwickelt. Dieser Umstand scheint hinreichend zu beweisen, dass die beiden Körper, in welche das Chorindopten zerlegt wird, nicht erst durch einen zersetzenden Einfluss des Kali's gebildet werden.

Erwärmt man das Gemisch von Chlorindopten mit reinem oder kohlensaurem Kali in einer Retorte, so löst sich das Chlorindopten vollständig auf und es geht ein festes Product von dem Geruche der Flüssigkeit über, das im Uebrigen alle äusseren Eigenschaften des Chlorindoptens zeigt. Es unterscheidet sich aber von demselben dadurch, dass es weder mit Wasser befeuchtet, noch in Alkohol gelöst, saure Reaction zeigt. Die Menge desselben ist nur äusserst gering. Ich nenne diesen Körper *Chlorindatmit*. (Nach dem Rathe des Hrn. Comthur G. Hermann von ἀτμός Duft, Ausgehauchtes, abgeleitet.) Von erwärmter Salpetersäure wird er unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt. Es bildet sich bei dieser Zersetzung keine Kleesäure. Setzt man zu der gelben Flüssigkeit Ammoniak oder Kali, so färbt sie sich roth. Salpetersäure bringt diese Farbe nach einiger Zeit zum Verschwinden, ohne etwas niederzuschlagen.

Digitized by Google

Aus Mangel an Material habe ich nur wenige Versuche mit diesem Körper anstellen können.

0,308 Grm. gaben 0,411 Kohlensäure und 0,062 Wasser.

0,209 Grm. gaben 0,454 Chlorsilber.

Diess giebt in 100 Theilen:

Kohlenstoff	36,89
Wasserstoff	2,23
Chlor	53,58,

entsprechend der theoretischen Zusammensetzung:

			Ber.
C_{12}	=	917,92	36,76
H_8	=	49,92	2,00
Cl_6	=	1327,95	53,22
O_2	=	200,00	8,02
		2495,09.	

Die nach dem Abdestilliren des Chlorindatmits in der Retorte zurückbleibende Kaliverbindung erstarrt beim Erkalten, oder nach dem Eindampfen, zu einem Brei von feinen durchsichtigen und farblosen Krystallnadeln. Die von diesen abfiltrirte kalihaltige Mutterlauge enthält fast nichts davon aufgelöst und giebt mit Säuren keinen Niederschlag. In reinem Wasser dagegen ist die Kaliverbindung leicht löslich, etwas weniger in Alkohol. Man lässt dieselbe nach dem Auspressen an der Luft liegen, so dass das überschüssige Kali sich mit Kohlensäure sättigen kann, und löst sie dann in möglichst wenig siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in haarförmigen Krystallen. Säuren schlagen aus der Auflösung einen dem Chlorindopten ähnlichen Körper in weissen Flocken nieder, dessen Geruch weit widriger als der des Chlorindoptens ist, der sich aber übrigens diesem ganz ähnlich verhält und stark sauer reagirt. Ich nenne ihn *Chlorindoptensäure*. Das chlorindoptensaure Kali giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen sehr voluminösen citrongelben, in siedendem Wasser nur sehr wenig löslichen, in kaltem Wasser aber völlig unlöslichen Niederschlag, mit essigsaurem Bleioxyd eine weisse, mit schwefelsaurem Kupferoxyd eine dunkel purpurviolette Fällung. Ich habe das Silbersalz zur Bestimmung des Atomgewichts der Chlorindoptensäure benutzt.

0,308 Grm. chlorindoptensaures Silberoxyd, bei 120° getrocknet, wurden mit kohlensaurem Kali geglüht. Der nach dem

Auswaschen mit Wasser verbleibende Rückstand der geglühten Masse hinterliess beim Glühen an der Luft 0,112 Silber = 38,70 p.C. Silberoxyd. Diess giebt für die Chlorindoptensäure das Atomgewicht = 2299,3.

0,336 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,029 Wasser (es sublimirte etwas Chlorblei, so dass diese Zahl zu hoch ausgefallen ist), und 0,303 Kohlensäure.

0,186 Grm. gaben 0,165 Kohlensäure.

0,657 Grm. gaben 0,050 Wasser und 0,585 Kohlensäure (Bei diesem Versuche war die grösste Sorgfalt angewandt worden, um jeden Wasserstoffüberschuss zu vermeiden, dennoch sublimirten Spuren von Chlorblei.)

0,440 Grm. gaben 0,630 Chlorsilber.

Diese Zahlen entsprechen folgender Zusammensetzung:

	Ber.	Gef.		
		1.	2.	3.
C_{12} =	917,22	24,64	24,93	24,53	24,62
H_4 =	24,96	0,67	0,95		0,84
Cl_6 =	1327,95	35,69	35,32		
Ag =	1451,61	39,00	38,80		
	3721,74	100,00	100,00		

Freie Chlorindoptensäure, durch Salzsäure oder Schwefelsäure aus dem Kalisalze abgeschieden und im luftleeren Raume getrocknet, zeigte folgende Zusammensetzung:

0,200 Grm. gaben 0,275 Kohlensäure und 0,032 Wasser.

0,358 Grm. gaben 0,485 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

0,332 Grm. gaben 0,734 Chlorsilber.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	1.	2.
Kohlenstoff	38,02	37,46
Wasserstoff	1,77	1,70
Chlor	54,53	
Sauerstoff	5,68	

entsprechend der theoretischen Zusammensetzung:

	Ber.
C_{12} =	917,22	38,48
H_6 =	37,44	1,57
Cl_6 =	1327,95	55,73
O =	100,00	4,22
	2382,61	100,00

Diesen Resultaten zufolge verliert die Chlorindoptensäure, wenn sie sich mit Basen verbindet, 1 At. Wasser, das sie bei der Abscheidung von der Basis wieder aufnimmt,

$$C_{12}\ H_4\ Cl_6 + MO$$
$$C_{12}\ H_4\ Cl_6 + H_2\ O,$$

oder sie ist eine Wasserstoffsäure, deren Radical sich mit dem Radical der Basis verbindet, während ihr Wasserstoff sich mit dem Sauerstoffe derselben zu Wasser vereinigt,

$$C_{12}\ H_4\ Cl_6\ O + H_2$$
$$C_{12}\ H_4\ Cl_6\ O + M.$$

Das Chlorindatmit würde das Hydrat der Wasserstoffsäure sein: $C_{12}\ H_4\ Cl_6\ O + H_2 + H_2\ O$.

Mangel an Material hat mich verhindert, die Untersuchung dieser Substanzen weiter auszudehnen, oder die Versuche über die Zusammensetzung derselben so zu vervielfältigen, als ich wohl gewünscht hätte.

Chlorisatin.

Die rothgelbe feste Substanz, welche das Hauptproduct der Einwirkung des Chlors auf das Indigblau ausmacht, besteht, wie erwähnt, aus zwei Körpern, welche man, vermöge ihrer verschiedenen Löslichkeit in Alkohol, durch wiederholtes Umkrystallisiren von einander trennen kann. Wird das Gemenge der beiden Stoffe in siedendem Alkohol gelöst, so erhält man beim Erkalten der Lösung einen Anschuss von rothgelben oder rothbraunen Krystallen, welche hauptsächlich aus *Chlorisatin* bestehen. Durch wiederholtes Umkrystallisiren, wobei das noch beigemengte Bichlorisatin in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt, erhält man das Chlorisatin rein. Bisweilen bleiben die Krystalle auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren braun gefärbt durch eine kleine Menge der harzigen Substanz, welche sich zugleich mit dem Chlorisatin bildet. Man muss deshalb suchen die Bildung von grossen Krystallen, durch Umrühren der erkaltenden Auflösung, zu verhindern. Vollkommen frei von Harz kann das Chlorisatin aus dem weiter unten beschriebenen chlorisatinsauren Kali erhalten werden.

Das Chlorisatin krystallisirt in orangegelben durchsichtigen vierseitigen Prismen oder glänzenden Blättchen. Es ist geruchlos und besitzt einen bittren Geschmack. Der Staub davon reizt

Digitized by Google

zum Niesen. An der Luft erhitzt, schmilzt das Chlorisatin zu einer braunen Flüssigkeit, stösst gelbe Dämpfe von einem ähnlichen Geruche wie verbrennendes Indigblau aus, brennt mit leuchtender Flamme und hinterlässt eine schwer entzündliche Kohle, welche beim Verbrennen in der Weingeistflamme diese grünlich färbt. Das Chlorisatin verträgt eine Temperatur von 160°, ohne sich zu zersetzen oder Wasser zu verlieren. Stärker erhitzt, sublimirt es zum Theil unverändert in orangegelben durchsichtigen Nadeln, der grösste Theil aber wird schwarz, schmilzt und zersetzt sich unter starkem Aufblähen. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, in siedendem löst es sich mit rothgelber Farbe auf. Eine siedend filtrirte Auflösung von Chlorisatin, dem noch etwas Bichlorisatin beigemischt war, hinterliess beim Abdampfen etwa $\frac{1}{2}$ p. C. feste Substanz. Die erkaltete Lösung ist blassgelb gefärbt. 100 Grm. einer bei 0° gesättigten Lösung enthielten nur 0,09 Grm. Chlorisatin. In Alkohol löst sich das Chlorisatin mit tief orangegelber Farbe auf. 32,228 Grm. einer bei 14° C. gesättigten Auflösung in Alkohol von 0,830 sp. G. hinterliessen beim Abdampfen 0,146 Grm. Hiernach lösen 100 Th. Alkohol vom angegebenen sp. G. 0,455 Chlorisatin auf. Die Auflösung ertheilt der Haut einen unangenehmen sehr fest anhängenden Geruch. Die Pflanzenfarben werden weder durch die wässrige noch durch die weingeistige Auflösung verändert. Das Chlorisatin ist also keine Säure. Concentrirte Schwefelsäure löst das Chlorisatin mit dunkelrothbrauner Farbe auf; durch Zusatz von Wasser wird es scheinbar unverändert wieder ausgeschieden. Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke löst das Chlorisatin selbst in der Siedehitze nicht viel reichlicher als Wasser; von concentrirter, rauchender Salpetersäure wird es zersetzt und liefert dabei neue Producte, die ich später beschreiben werde. Salzsäure äussert keine besondere Wirkung auf das Chlorisatin. Die Bestandtheile des Chlorisatins sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Chlor. Letzteres wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht angezeigt.

1) 0,330 Grm. (aus chlorisat. Kali) gaben 0,661 Kohlensäure und 0,070 Wasser.

2) 0,331 Grm. (aus Alkohol kryst.) gaben 0,661 Kohlensäure.

Digitized by Google

3) 0,240 Grm. (aus Alkohol kryst.) gaben 0,4775 Kohlensäure und 0,050 Wasser.

4) 0,212 Grm. (aus Kalisalz) gaben 0,425 Kohlensäure.

5) 0,501 Grm. (aus Kalisalz) gaben 0,999 Kohlensäure und 0,103 Wasser.

1) 0,319 Grm. (aus Alkohol kryst.) gaben 20 Cb. C. Stickstoff bei 4° und 762 Mm. B.

2) 0,357 Grm. (aus Kalisalz) gaben 25,5 Cb. C. Stickstoff bei 9° C. und 749 M. B.

3) 0,537 Grm. (aus Kalisalz) gaben 35 Cb. C. Stickstoff bei 2° C. und 740 M. B.

1) 0,561 Grm. gaben 0,452 Chlorsilber.

2) 0,496 Grm. gaben 0,401 Chlorsilber.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.
Kohlenstoff	55,38	55,22	55,00	55,43	55,13
Wasserstoff	2,35		2,31		2,28
Stickstoff	7,80	8,40	7,95		
Chlor	19,87	19,94,			

entsprechend folgendem Atomenverhältniss:

		Berechnet.	Gef. Mittel.
C_{16} =	1222,96	55,77	55,23
H_8 =	49,92	2,27	2,31
N_2 =	177,04	8,07	8,05
Cl_2 =	442,65	20,18	19,90
O_3 =	300,00	13,71	14,51
	2192,57	100,00	100,00.

Chlorisatinsäure.

Vermischt man eine Auflösung von Chlorisatin mit ätzendem Kali, so erhält sie im ersten Augenblicke eine tiefrothe Farbe, nach kurzer Zeit aber verschwindet diese Färbung und die Flüssigkeit nimmt eine blassgelbe Farbe an. Die Entfärbung erfolgt augenblicklich, wenn man die Flüssigkeit erwärmt. Uebergiesst man festes Chlorisatin mit Kalilauge, so nimmt es eine fast schwarze Farbe an, löst sich aber allmählig mit hellgelber Farbe auf. Beim Erhitzen geschieht diess sehr schnell. Es entwickelt sich bei dieser Reaction keine Spur von Ammoniak. Ist die Auflösung einigermaassen concentrirt, so krystallisirt

Digitized by Google

aus derselben beim Erkalten ein hellgelbes Salz von metallischem Perlmutterglanz; oft erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem Brei von glänzenden Krystallschuppen. Diese Krystalle sind das Kalisalz einer neuen Säure, welche entsteht, indem das Chlorisatin (C_{16} H_8 N_2 Cl_2 O_3) ein Atom Wasser aufnimmt. Ich nenne dieselbe *Chlorisatinsäure*. Das erhaltene Kalisalz ist in Wasser sehr leichtlöslich. Um es zu reinigen, wird es zwischen Papier ausgepresst und, nachdem das anhängende freie Kali sich durch Liegen an der Luft mit Kohlensäure gesättigt hat, in siedendem Alkohol aufgelöst, aus welchem es beim Erkalten in glänzenden Schuppen krystallisirt. Durch doppelte Zersetzung lassen sich aus dem Kalisalze die Salze vieler andern Basen darstellen. Die Chlorisatinsäure kann nicht isolirt werden. Setzt man zu der Auflösung des chlorisatinsauren Kali's eine stärkere Säure, z. B. Salzsäure, so sieht man im Augenblicke des Zusammentreffens der beiden Flüssigkeiten einen gelben Niederschlag entstehen, allein dieser löst sich sofort wieder auf, zugleich färbt sich die Flüssigkeit orange, trübt sich allmählig und setzt nach einiger Zeit Chlorisatin in krystallinischen Schüppchen oder Körnern ab. Erwärmt man die mit Salzsäure versetzte Auflösung des chlorisatinsauren Kali's, so wird sie augenblicklich tief orange und giebt beim Erkalten Krystalle von Chlorisatin. Essigsäure verändert die Auflösung des chlorisatinsauren Kali's in der Kälte nicht, beim Erwärmen scheidet sich sogleich Chlorisatin aus. Dieses Verhalten des chlorisatinsauren Kali's gewährt das sicherste Mittel, um das Chlorisatin im reinen Zustande zu erhalten.

Die Chlorisatinsäure hat hiernach eine so geringe Beständigkeit, dass sie im Momente des Freiwerdens, besonders unter Einfluss einer erhöhten Temperatur, sofort in Chlorisatin und Wasser zerfällt.

Chlorisatinsaures Kali. Durch wiederholtes Umkrystallisiren in Alkohol wird dasselbe leicht vollkommen rein erhalten. Auch aus einem unreinen Chlorisatin, welches noch Harz und Bichlorisatin enthält, kann man es rein erhalten, indem das entsprechende bichlorisatinsaure Salz schwerer krystallisirt und die Kaliverbindung des Harzes als ganz unkrystallisirbar in der Mutterlauge zurückbleibt. Das chlorisatinsaure Kali bildet durchsichtige glänzende blassgelbe Schuppen oder flache vierseitige

Nadeln. In Wasser ist es leicht mit hellgelber Farbe löslich, schwerer in Alkohol, und zwar um so schwerer, je stärker er ist. In siedendem Alkohol löst es sich in grösserer Menge als in kaltem. Das Salz besitzt einen intensiv bittren Geschmack. Beim Erhitzen zersetzt es sich plötzlich mit einiger Heftigkeit und hinterlässt dabei schlackig aufgetriebenes und mit Kohle gemengtes Chlorkalium. Das aus Alkohol krystallisirte Salz enthält kein Krystallwasser. Es verlor bei 160° nicht an Gewicht.

0,352 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,073 Wasser, 0,5405 Kohlensäure.

0,371 Grm. gaben 0,235 Chlorsilber.

0,477 Grm., mit Salzsäure geglüht, hinterliessen 0,159 Chlorkalium (kohlehaltig).

Nach der Formel $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4 + \dot{K}$, welche sich auf die Bestimmung des Atomgewichts aus dem Silber- und Bleisalze gründet, muss das Kalisalz enthalten:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	= 1222,96	42,24	42,45
H_{10}	= 62,40	2,15	2,30
N_2	= 177,04	6,11	
Cl_2	= 442,65	15,28	15,62
O_4	= 400,00	13,86	
$\dot{K}$	= 589,91	20,36	21,08
	2894,96	100,00.	

Chlorisatinsaures Silberoxyd. Man erhält dieses Salz durch Vermischung einer Auflösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als einen blassgelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser auflöst. Beim Erkalten der Auflösung krystallisirt das Salz in büschelförmig vereinigten, gewöhnlich gekrümmten Nadeln und baumartigen Verästelungen von gelblicher Farbe.

0,487 Grm., mit Salzsäure und Alkohol in der Wärme zersetzt, lieferten 0,2245 Chlorsilber = 0,1816 Silberoxyd = 37,3 p. C.

0,484 gaben, auf gleiche Weise behandelt, 0,224 Chlorsilber oder 37,44 p. C. Silberoxyd.

Bei Untersuchung der vom Chlorsilber abfiltrirten Flüssigkeit fand sich in derselben Chlorsilber aufgelöst, das beim Abdampfen bis zur Trockne und Uebergiessen mit Wasser zurückblieb. Einige directe Versuche bestätigten, dass sich Chlor-

silber in einer Mischung von Alkohol und Salzsäure in merklicher Menge auflöst. Wird Chlorsilber mit salzsäurehaltigem Alkohol gekocht, so trübt sich die klar abfiltrirte Flüssigkeit schon beim Erkalten, indem sie einen Theil des aufgelösten Chlorsilbers fallen lässt.

Um eine genauere Bestimmung des Silbergehaltes zu erhalten, musste das Salz mit Salzsäure in der Wärme zersetzt, das entstehende Gemenge von Chlorsilber und Chlorisatin auf einem Filter gesammelt und nach dem Ablaufen der sauren Flüssigkeit das Chlorisatin durch Alkohol weggewaschen werden.

0,484 Grm. gaben, auf diese Weise behandelt, 0,230 Chlorsilber = 38,444 Silberoxyd.

0,382 Grm. wurden mit kohlensaurem Kali in einem Porcellantiegel geglüht, die gebrannte Masse mit Wasser ausgelaugt und der aus Kohle und Silber bestehende Rückstand an der Luft geglüht. Er wog 0,137 Grm. = 38,521 p. C. Silberoxyd.

Das Mittel beider Zahlen = 38,48 giebt für das Atomgewicht der Säure die Zahl 2320,8 während das nach der Formel $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4$ berechnete Atomgewicht = 2304,9 ist.

0,639 Grm., mit chroms. Bleioxyd verbrannt, gaben 0,760 Kohlensäure, 0,102 Wasser.

Diess giebt folgende Zusammensetzung des Salzes:

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	= 1222,96	32,55	32,88
H_{10}	= 62,39	1,66	1,76
N_2	= 177,04	4,71	
Cl_2	= 442,65	11,77	
O_4	= 400,00	10,67	
Ag	= 1451,61	38,64	38,48
	3756,65	100,00.	

Chlorisatinsaurer Baryt. Wird eine Auflösung von chlorisatinsaurem Kali in der Wärme mit Chlorbaryum vermischt, so erhält man den chlorisatinsauren Baryt nach dem Erkalten krystallisirt. Die Krystalle, welche in der Regel erst ziemlich spät nach dem Erkalten sich absetzen, sind bald zu Büscheln vereinigte zarte Nadeln von blassgelber Farbe, bald tief goldgelbe glänzende Blätter. Bisweilen erscheinen beide Formen zugleich in derselben Flüssigkeit, und beim Umkrystallisiren geht die eine Form leicht in die andre über. Diese zwei Arten von Krystallen

unterscheiden sich durch ihren Wassergehalt. Durch Auflösen von Chlorisatin in Barytwasser, Abdampfen und Umkrystallisiren erhielt ich chlorisatinsauren Baryt in Gestalt blumenkohlartig zusammengehäufter Körner ohne regelmässige Form.

Das dunkelgelbe Salz verliert schon bei 100° Wasser, die letzten Reste entweichen aber erst bei 150° bis 160°, das dunkelgelbe Pulver nimmt beim Trocknen eine blassgelbe Farbe an.

1,130 Grm. verloren 0,117 Wasser = 10,354 p. C.

1,587 Grm. verloren 0,165 Wasser = 10,38 p. C.

0,913 Grm. verloren 0,097 Wasser = 10,62 p. C.

Diess entspricht nahe 3 Atomen Wasser, welche, wenn das Atomgewicht des Salzes nach der Formel $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4 + \dot{B}a$ 3261,9 beträgt, 9,4 p. C. geben müssten.

0,815 Grm. des getrockneten Salzes, mit Schwefelsäure zersetzt, gaben 0,358 schwefelsauren Baryt = 28,82 p. C. Baryt.

0,393 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,522 Kohlensäure, 0,073 Wasser.

0,233 Grm. gaben 0,131 Chlorsilber.

0,849 Grm. des blassgelben in Nadeln krystallisirten Salzes verloren, bei 160° getrocknet, 0,027 Wasser = 3,180 p.C. was fast genau 1 Atom = 3,08 p.C. entspricht.

0,180 desselben Salzes gaben 0,353 schwefelsauren Baryt = 28,6 p.C. Baryt.

Hiernach ist die Zusammensetzung des wasserfreien Salzes:

		Ber.	Gef.
C_{16}	= 1222,96	37,49	36,72
H_{10}	= 62,40	1,91	2,06
N_2	= 177,04	5,42	
Cl_2	= 442,65	13,56	13,86
O_4	= 400,00	12,29	
$\dot{B}a$	= 956,88	29,33	28,82
	3261,93	100,00.	

Das hellgelbe Salz enthält ausserdem 1 At. und das dunkelgelbe 3 At. Wasser.

Chlorisatinsaures Bleioxyd. Die Bildung dieses Salzes bietet eine sehr merkwürdige Erscheinung dar. Setzt man zu einer Auflösung von chlorisatinsaurem Kali, essigsaures oder salpetersaures Bleioxyd, so erhält man einen glänzend-gelben

gallertartigen Niederschlag, der im Verlaufe einiger Minuten, besonders schnell beim Umschütteln der Flüssigkeit, flockig wird und eine prachtvolle Scharlachfarbe annimmt, welche der des Quecksilberjodids fast vollkommen gleicht. Die Umwandlung erfolgt bisweilen plötzlich, bisweilen verbreitet sich die Röthung von einzelnen Puncten aus langsam durch die ganze Masse. Beobachtet man diese Erscheinung unter dem Mikroskope, so sieht man, dass der gelbe Niederschlag pulvrig ist, ohne alle Andeutung krystallinischer Beschaffenheit, dass aber in demselben plötzlich rothe baumartige Verästelungen anschiessen, während der gelbe Niederschlag verschwindet. Andere Male fehlen die dendritischen Krystalle und der Niederschlag wandelt sich in grössere krystallinische Körner und Zusammenhäufungen von solchen um, an denen man nur hier und da Andeutungen von regelmässigen Flächen bemerkt. Die Erscheinung der Farbenverwandlung ist also wesentlich durch eine Krystallisation des Bleisalzes bedingt.

In siedendem Wasser löst sich der rothe Niederschlag zu einer gelben Flüssigkeit auf. Beim Erkalten der Lösung setzt sich das Salz in scharlachrothen Körnern ab, an denen jedoch keine deutliche Krystallform wahrgenommen werden kann. Bei 150° — 160° getrocknet, verliert das Salz Wasser und nimmt dabei eine schmuzig ziegelrothe Farbe an.

0,366 Grm. des rothen Salzes verloren bei 160° 0,021 Wasser = 5,7 p. C. oder 2 At.

0,343 Grm. des entwässerten Salzes, mit Schwefelsäure geglüht, gaben 0,173 schwefels. Bleioxyd = 37,11 p. C. Bleioxyd.

0,233 Grm. des wasserhaltigen Salzes, bei gewöhnlicher Temperatur im luftleeren Raume getrocknet, gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,267 Kohlensäure, 0,056 Wasser.

0,324 lieferten bei 17° und 753 M. B. 12 Cb. C. Stickgas.

Das wasserfreie Salz ist hiernach $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4 + \dot{P}b$ = 37,68 Bleioxyd; gefunden wurden 37,11 p. C.

Das wasserhaltige Salz $C_{16} H_{10} N_2 Cl_2 O_4 + \dot{P}b + 2 H_2 O$ enthält:

	Berechnet.	Gefunden.
Kohlenstoff	31,17	31,69
Wasserstoff	2,22	2,32
Stickstoff	4,50	4,26 u. s. w.

Von den übrigen Salzen der Chlorisatinsäure ist besonders das Kupfersalz wegen der Erscheinungen bei seiner Bildung bemerkenswerth. Beim Vermischen von chlorisatinsaurem Kali mit salpetersaurem oder schwefelsaurem Kupferoxyd entsteht im ersten Augenblicke ein gelbbrauner voluminöser Niederschlag von dem Ansehen des Eisenoxydhydrates; dieser nimmt aber plötzlich eine tief blutrothe Farbe an und setzt sich als ein körniges schweres Pulver zu Boden. Bei Anwendung von essigsaurem Kupferoxyd erfolgt die Umänderung des braunen Niederschlages in den rothen sehr langsam. In einer stark verdünnten Auflösung von chlorisatinsaurem Kali bringt essigsaures Kupferoxyd keinen Niederschlag hervor. Erwärmt man aber die Flüssigkeit, so entstehen voluminöse braune Flocken, die erst nach längerem Stehen roth und körnig werden. Bei dem bichlorisatinsauren Kupferoxyd, welches ein gleiches Verhalten wie das chlorisatinsaure zeigt, werde ich auf diese merkwürdige Erscheinung zurückkommen.

Die übrigen Salze der Chlorisatinsäure habe ich nicht genauer untersucht und mich begnügt, das Verhalten des chlorisatinsauren Kali's gegen einige Metallauflösungen zu prüfen.

Schwefelsaure Magnesia und Alaun geben keine sichtbare Veränderung.

Schwefelsaures Eisenoxydkali giebt einen rothbraunen Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd giebt einen gelben Niederschlag.

Schwefelsaures Nickeloxyd und Chlornickel geben nach einiger Zeit einen schwachen gelben krystallinischen Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen hellgelben Niederschlag.

Salpetersaures Quecksilberoxyd giebt einen dunkelgelben Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt anfangs keine Veränderung, später eine schwache krystallinische Fällung.

Salpetersaures Wismuthoxyd giebt einen tief orangegelben flockigen Niederschlag.

Chlorcadmium giebt einen gelben Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul giebt keine Fällung.

Chlorcalcium verhält sich wie Chlorbaryum und giebt ein gelbes krystallisirbares Salz.

Bichlorisatin.

Diese Verbindung ist in den weingeistigen Lösungen des gechlorten Indigs enthalten, aus welchen das Chlorisatin herauskrystallisirt ist. Man destillirt den Alkohol mit Unterbrechungen ab, entfernt die beim jedesmaligen Abkühlen sich bildenden Anschüsse, welche ein Gemenge von Chlorisatin mit anfangs mehr und später mit immer weniger Bichlorisatin sind, bis die zuletzt sich absetzenden Anschüsse eine constante Zusammensetzung zeigen. Sie sind das Bichlorisatin. Um es zu reinigen, wird es in schwachem Alkohol umkrystallisirt oder auf die später anzugebende Weise in Kalisalz verwandelt und aus diesem wieder abgeschieden. Die zuerst erhaltenen Anschüsse von Chlorisatin und Bichlorisatin werden ebenfalls durch wiederholtes Umkrystallisiren getrennt; sie liefern dabei nach und nach reines Chlorisatin, während das Bichlorisatin gelöst bleibt. Das Bichlorisatin gleicht in allen seinen physischen und chemischen Eigenschaften so sehr dem Chlorisatin, dass es schwer ist, sie, ohne die Analyse anzustellen, zu unterscheiden. Ich kann nur zwei Mittel zur Unterscheidung der beiden Körper angeben: das erste gründet sich auf die grössere Löslichkeit des Bichlorisatins in Alkohol, das zweite auf das verschiedene Verhalten der Bleisalze von Chlorisatin - und Bichlorisatinsäure. Man löst die Substanz in kochender Aetzkalilauge auf, presst das beim Erkalten sich bildende gelbe Salz zwischen Löschpapier aus und krystallisirt es nach dem Trocknen in Alkohol um. Das bichlorisatinsaure Kali liefert mit Bleioxydauflösungen einen gelben Niederschlag, welcher seine Farbe unverändert beibehält, während das chlorisatinsaure, wie erwähnt, sich röthet. Indessen kann dieses Mittel nicht angewendet werden, um in einem der beiden Körper einen geringen Gehalt des andern zu entdecken, da das chlorisatinsaure Kali, auch wenn ihm ziemlich viel bichlorisatinsaures beigemengt ist, noch einen rothen Niederschlag mit den Bleisalzen giebt. Bichlorisatinsaures Kali dagegen, welches viel chlorisatinsaures enthält, giebt einen gelben Niederschlag, aus welchem sich nach längerem Stehen rothe Körner abscheiden. Die Bestimmung der Löslichkeit könnte ebenfalls zur Erkennung der beiden Substanzen dienen, allein das Verfahren ist gewiss umständlicher und weniger zuverlässig als die Anstellung einer Analyse, welche hier in der That das einzig sichere Reagens ist. Man kann sich dabei auf die

Digitized by Google

Kohlenstoffbestimmung beschränken. Chlorisatin muss in runder Zahl nicht unter 55, Bichlorisatin nicht viel über 46,5 p. C. Kohlenstoff liefern. Wenn sich die Producte dieser Zusammensetzung möglichst nähern, so kann man sie nochmals umkrystallisiren und dann von der Reinheit des aus der Lösung des Chlorisatins zuerst und des aus der Lösung des Bichlorisatins zuletzt krystallisirenden oder in der Mutterlauge zurückbleibenden Antheils überzeugt sein. Das Bichlorisatin erscheint, wenn es sich aus wässeriger Lösung beim Erkalten abgeschieden hat, als ein gelbrothes körniges Pulver oder bildet, bei langsamer Abkühlung der Lösung, dendritische Verästelungen. Aus Alkohol krystallisirt es in kleinen morgenrothen glänzenden Nadeln und Blättchen. Bisweilen erkennt man deutlich 4seitige Prismen. Beim Erhitzen im verschlossenen Raume sublimirt es zum Theil, während die grösste Menge zu einer schwarzen kohligen Masse schmilzt. An der Luft erhitzt, schmilzt es und verbrennt mit russender Flamme, unter Zurücklassung von Kohle, welche beim Verbrennen in der Alkoholflamme die Ränder derselben grün färbt. Das Bichlorisatin ist in Wasser etwas löslicher als das Chlorisatin, wie man an der dunkleren Farbe der Auflösung bemerkt. Die Löslichkeit des Bichlorisatins in Alkohol ist viel bedeutender als die des Chlorisatins. 27,93 Grm. einer bei 14° gesättigen Auflösung von Bichlorisatin in Alkohol von 0,830 sp. G. hinterliessen beim Abdampfen 0,920 Grm. 100 Theile Alkohol vom angebenen sp. Gewichte lösen also bei 14° 3,40 Th. Bichlorisatin. Die Auflösung verhält sich ganz wie die des Chlorisatins.

Die Zusammensetzung des Bichlorisatins unterscheidet sich von der des Chlorisatins dadurch, dass es doppelt so viel Chlor enthält als jenes. Es enthält kein Wasser und kann ohne Gewichtsverlust bei 160° getrocknet werden.

1) 0,213 Grm. Bichlorisatin, durch wiederholtes Umkrystallisiren von Chlorisatin befreit, gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,036 Wasser, 0,360 Kohlensäure.

2) 0,240 Gr., aus bichlroisatins. Kali bereitet, gaben 0,041 Wasser, 0,402 Kohlensäure. 0,672 Gr. gaben 0,905 Chlorsilber.

3) 0,201 Gr., durch Umkrystallisiren bereitet, gaben 0,036 Wasser, 0,336 Kohlensäure. 0,599 gaben 35 Cb. C. Stickstoff bei 9° und 743 M. B.

Diess giebt in 100 Theilen:

	1)	2)	3)
Kohlenstoff	46,71	46,31	46,22
Wasserstoff	1,87	1,89	1,98
Stickstoff			6,89
Chlor		33,22	

entsprechend der Zusammensetzung:

			Ber.	Gef. Mittel.
C_{16}	=	1222,96	46,40	46,41
H_8	=	49,92	1,89	1,91
N_2	=	177,08	6,72	6,89
Cl_4	=	885,30	33,59	33,22
O_3	=	300,00	11,40	11,67
		2635,26	100,00	100,00.

Bichlorisatin.

Das Bichlorisatin löst sich in Kalilauge in der Kälte mit tiefrother Farbe auf. Beim Erhitzen verschwindet diese Färbung, die Auflösung wird blassgelb und erstarrt beim Erkalten oder nachdem man sie abgedampft hat, zu einer Masse von glänzenden gelben Krystallschuppen, die man durch Auspressen und Umkrystallisiren in starkem Alkohol reinigt. Sie sind das Kalisalz einer neuen Säure, der Bichlorisatinsäure, deren Zusammensetzung zu der des Bichlorisatins in demselben Verhältnisse steht wie die Chlorisatinsäure zum Chlorisatin. Versetzt man die concentirte wässerige Auflösung des bichlorisatinsauren Kali's in der Kälte mit Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Kleesäure oder Weinsäure, so wird die Bichlorisatinsäure als ein gelbes Pulver niedergeschlagen. Essigsäure bewirkt keine Fällung. Die Bichlorisatinsäure ist in Wasser ziemlich leicht löslich, sie kann deshalb nicht ausgewaschen werden, und aus verdünnten Auflösungen des Kalisalzes wird durch stärkere Säuren nichts ausgefällt. Wenn man die gefällte Säure durch Auspressen zwischen Fliesspapier so viel als möglich gereinigt hat, erscheint sie als ein dunkel aber rein gelbes Pulver. In Kali löst sie sich sehr leicht zu einer gelblichen Flüssigkeit auf, ohne dabei zuerst, wie das Bichlorisatin, eine rothe Farbe anzunehmen. Zeigt sich bei der Auflösung zuerst eine rothe Farbe, so ist die Säure schon theilweise zersetzt und enthält Bichlorisatin. Obwohl die Bichlorisatinsäure beständiger ist als die Chlori-

Digitized by Google

tinsäure, so gelingt es doch nur schwer, sie in einem einigermaassen reinen Zustande darzustellen, indem sie sich schon beim Trocknen im luftleeren Raume, selbst in niedriger Temperatur, sehr leicht in Bichlorisatin und Wasser zersetzt. Wasser löst sie sich mit blassgelber Farbe auf; erhitzt man aber die Lösung nur bis auf 60°, so färbt sie sich rothgelb und trübt sich, wenn sie concentirt war, sogleich, unter Abscheidung von Bichlorisatin, oder sie setzt wenigstens beim Erkalten Bichlorisatin in Krystallen ab. Selbst bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt allmählig eine Zersetzung der aufgelösten Säure in Wasser und Bichlorisatin. Erhitzt man die trockne Säure bis 100°, so verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in Bichlorisatin. Ich habe versucht, die Zusammensetzung der Säure auf diesem Wege direct zu bestimmen. Bichlorisatinsäure, welche durch Schwefelwasserstoff aus dem Bleisalze abgeschieden und dann unter der Luftpumpe bei gewöhnlicher Temperatur eingetrocknet worden war, hatte bereits beim Trocknen eine beginnende Zersetzung erlitten und zeigte an den Rändern der flockig krystallinischen Masse eine gelbrothe Färbung. Bei 100° getrocknet, verlor sie 8,171 p.C. Wasser. Eine durch Fällung des Kalisalzes mit Salzsäure, oberflächliches Waschen mit eiskaltem Wasser und wiederholtes Auspressen erhaltene im Vacuo getrocknete Portion, die aber ebenfalls beim Zusammenbringen mit Kali schon eine schwache rothe Färbung gab, verlor bei 100° 7,239 p.C. Wasser. Diese Versuche, mit den Resultaten der nachfolgenden Analysen einiger Salze der Bichlorisatinsäure verglichen, zeigen, dass die freie Bichlorisatinsäure ausser dem zu ihrer Constitution gehörigen Wasser noch 1 At. Hydratwasser enthält. Zufolge der Analysen ist nämlich das Atomgewicht der trocknen Säure = 2747,8, bei der Verwandlung in Bichlorisatin = 2635,3, unter Abgabe von 1 At. Wasser würde sie 4,9 p.C. verlieren; Bichlorisatinsäure + 1 At. Wasser aber = 2860,2 muss bei der Verwandlung in Bichlorisatin 7,8 p.C. Wasser abgeben, was sehr nahe mit dem Mittel aus den beiden Versuchen (= 7,7 p.C.) übereinstimmt.

Bichlorisatinsaures Kali. Dieses Salz bildet, nachdem es mehrmals in starkem Alkohol umkrystallisirt worden ist, blassgelbe metallisch glänzende Blättchen und Nadeln. In kaltem Wasser löst es sich sehr leicht mit blass strohgelber Farbe auf. In sieden-

Digitized by Google

dem löst es sich in noch grösserer Menge auf, so dass die concentrirte Lösung beim Erkalten zu einer aus glänzenden Blättchen bestehenden Masse erstarrt, aus welcher die Mutterlauge nur durch Pressen entfernt werden kann. In kaltem Alkohol ist es schwer, in siedendem reichlicher löslich, und zwar um so reichlicher, je wasserhaltiger der Alkohol ist. Das Salz enthält Krystallwasser, welches es erst bei 130° vollständig und selbst bei dieser Temperatur nur schwierig abgiebt.

2,447 Grm., im luftleeren Raume bei 130° getrocknet, verloren 0,153 Grm. = 6,25 p. C.

1,340 Grm., bei 160° getrocknet, verloren 0,085 Grm. = 6,343 p. C.

Wird das Salz in absolutem Alkohol umkrystallisirt, so verliert es einen Theil des Krystallwassers.

0,212 Grm., aus absolutem Alkohol krystallisirt, verloren 0,009 Wasser = 4,2 p. C.

0,123 Grm. verloren 0,005 Grm. = 4,0 p. C.

2,360 Grm. verloren 0,109 Grm. = 4,6 p. C.

Erhitzt man das Salz über freiem Feuer, so schwärzt es sich zuerst und zersetzt sich dann plötzlich mit einer Art von Verpuffung unter Erglimmen und Ausstossung eines gelben Rauches, wobei eine schlackig aufgetriebene kohlige Masse zurückbleibt, die durch Glühen an der Luft zu Chlorkalium mit Spuren von kohlensaurem Kali wird. Dieses Verhalten des Salzes erschwert die Bestimmung des Kaligehaltes durch Verbrennen des Salzes an freier Luft; auch macht sie es unmöglich, das Salz bei der Analyse im Schiffchen zu verbrennen. Mit chromsaurem Kali gemengt, verbrennt es dagegen sehr gut.

0,730 Grm. wasserfreies Salz, mit Salmiak gemengt und dann an der Luft geglüht, wobei die Zersetzung ruhig vor sich geht, hinterliessen 0,198 Chlorkalium = 0,12524 Kali oder 17,1 p.C.

0,592 Grm., mit Salzsäure zersetzt und geglüht, hinterliessen 0,157 Chlorkalium = 0,099 Kali oder 16,7 p.C.

Im Maximo von fünf Versuchen, bei welchen das Salz durch vorsichtiges Glühen an der Luft, um alles Verspritzen zu vermeiden, zersetzt wurde, erhielt ich 16,94 p.C. Kali, das Mittel betrug 16,75 p.C. Da indessen bei allen diesen Bestimmungen die Verdampfung von etwas Chlorkalium nicht

Digitized by Google

vermieden werden konnte, so musste die gefundene Menge von Kali natürlich etwas zu klein ausfallen.

0,6925 wasserfreies bichlorisatinsaures Kali, mit Kalk geglüht, gaben 0,749 Chlorsilber = 0,18475 oder 26,65 p. C. Chlor.

0,455 Grm. gaben, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, 0,6015 Kohlensäure.

0,567 Grm. gaben 0,760 Kohlensäure und 0,095 Wasser.

0,673 Grm. gaben 0,880 Kohlensäure.

0,751 Grm. gaben 0,124 Wasser.

0,419 Grm. krystallisirtes Kalisalz gaben bei 738 M. B. und 5° C. 17,5 Cb. C. Stickstoffgas.

Diess giebt für das wasserfreie Salz in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.
Kohlenstoff	36,55	37,06	36,16	
Wasserstoff		1,84		1,83
Chlor	26,65			
Stickstoff (auf wasserfreies Salz berechnet)				5,33
Kali (nach der höchsten Bestimmung)				17,1

entsprechend folgender Zusammensetzung:

		Ber.	Gef. Mittel.
C_{16}	= 1222,96	36,67	36,59
H_{10}	= 62,39	1,86	1,83
N_2	= 177,08	5,30	5,33
Cl_4	= 885,30	26,50	26,65
O_4	= 400,00	12,00	12,50
$\dot{K}$	= 589,90	17,67	17,10
	3337,63	100,00	100,00.

Das krystallisirte Salz enthält 2 At. Wasser = 6,41 p. C. (gef. 6,22 p. C.); durch absoluten Alkohol wird demselben, wie es scheint, 1 At. Wasser = 3,26 p. C. (gefunden 4,2 p. C.) entzogen.

Bichlorisatinsaurer Baryt. Man erhält dieses Salz krystallisirt durch Vermischen einer siedenden Auflösung von bichlorisatinsaurem Kali mit Chlorbaryum. Es schiesst erst längere Zeit nach dem Erkalten der Flüssigkeit in goldgelben glänzenden Nadeln oder schmalen Blättern an. Beim Vermischen einer kalten concentrirten Lösung von chlorisatinsaurem Kali mit Chlorbaryum fällt es als ein gelbes Pulver nieder.

Digitized by Google

Das krystallisirte Salz ist wasserhaltig und erfodert zur völligen Entwässerung eine sehr hohe Temperatur.

0,431 Grm. verloren bei 160° im luftleeren Raume getrocknet 0,025 Grm. = 5,80 p.C.

0,652 Grm. verloren bei 160° 0,037 Grm. = 5,67 p.C.

0,871 Grm. wasserhaltiges Salz, im luftleeren Raume über Schwefelsäure von anhängender Feuchtigkeit befreit, gaben mit Schwefelsäure zersetzt, 0,322 schwefelsauren Baryt = 24,260 p.C.

0,436 Grm. desselben gaben, mit Salzsäure erhitzt, 0,147 Chlorbaryum = 24,832 Baryt.

0,376 desselben gaben 0,139 schwefelsauren Baryt = 24,26 p.C.

0,612 Grm. wasserfreies Salz gaben 0,240 schwefelsauren Baryt = 25,735 Baryt.

0,307 wasserfreies Salz gaben mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt 0,366 Kohlensäure und 0,0477 Wasser.

0,340 Grm. gaben 15 Cb. C. Stickstoff bei 756 M.B. und 20°.

0,709 Grm. gaben 0,685 Chlorsilber.

Diess giebt für das bei 160° getrocknete Salz folgende Zusammensetzung:

		Ber.	Gefunden.
C_{16} =	1222,96	33,01	32,96
H_{10} =	62,39	1,68	1,72
N_2 =	177,08	4,80	5,09
Cl_4 =	885,30	23,89	23,83
O_4 =	400,00	10,80	10,67
$\dot{Ba}$ =	956,90	25,82	25,735
	3704,63	100,00	100,00.

Das wasserhaltige Salz enthält nach der Formel:

$$C_{16}\ H_{10}\ N_2\ Cl_2\ O_4\ \dot{Ba} + 2\ aq.$$

24,3 Baryt und 5,5 Wasser. Gefunden wurden im Mittel 24,45 Baryt und 5,8 — 5,67 Wasser.

Bichlorisatinsaures Kupferoxyd. Durch Fällung von bichlorisatinsaurem Kali mit schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyd erhält man im ersten Augenblicke einen voluminösen Niederschlag von der Farbe des Eisenoxydhydrates; in wenigen

Digitized by Google

Augenblicken wird dieser flockig und blass grünlichgelb, zuletzt aber nimmt er eine sehr schöne carminrothe Farbe an und fällt als schweres körniges Pulver in der Flüssigkeit zu Boden. Beobachtet man diese Veränderungen unter dem Mikroskope, so sieht man, dass der zuerst entstehende Niederschlag vollkommen amorph und dass der Uebergang in die gelblichgrüne Färbung eine Krystallisationserscheinung ist.

Die ganze Masse des Niederschlages geht dabei plötzlich in Zusammenhäufungen durchscheinender haarförmiger und büschelförmig vereinigter Krystalle über, an denen man jedoch auch bei der stärksten Vergrösserung keine regelmässigen Flächen wahrnehmen kann. Im Momente des Rothwerdens, welches von einzelnen Puncten aus sich rasch verbreitet, verschwinden die Krystalle wieder und statt derselben erscheinen einzelne unregelmässig gestaltete, durchscheinende rothe Körner, an denen ebenfalls keine ausgebildeten Flächen zu bemerken sind.

Es ist nicht möglich, das Salz in einem der beiden Zustände, welche dem Rothwerden vorangehen, einer Untersuchung zu unterwerfen; die Farbenveränderung erfolgt, ehe man im Stande ist, die Flüssigkeit zu entfernen. Essigsaures Kupferoxyd giebt mit dem bichlorisatinsauren Kali einen braunen Niederschlag, der erst nach längerem Stehen roth wird, ohne vorher die gelblichgrüne Farbe anzunehmen. Das rothe bichlorisatinsaure Kupferoxyd ist im getrockneten Zustande von carminrother Farbe; es würde als vorzügliche Malerfarbe dienen können, wenn es möglich wäre, dasselbe zu einem niedrigen Preise darzustellen. Mit einem harten Körper gedrückt, nimmt es Goldglanz an, welchen man auch schon, obwohl in schwächerem Grade, an dem Schaume der Flüssigkeit bemerkt, woraus es sich absetzt.

0,318 Grm. bichlorisatinsaures Kupferoxyd, bei 150° getrocknet, wobei es Wasser verlor, das, seiner Menge nach zu urtheilen, nicht blos hygroskopisch zu sein schien, wurden mit kohlensaurem Kali geglüht, die Masse mit Wasser ausgelaugt und das zurückbleibende Kupferoxyd an der Luft geglüht. Es wog 0,048 Grm.

0,913 Grm., durch Sieden mit starker Kalilauge zersetzt, hinterliessen 0,138 Kupferoxyd.

Digitized by Google

0,255 Grm. geben 0,275 Chlorsilber.

0,257 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,352 Kohlensäure und 0,045 Wasser.

0,257 Grm. gaben 12 Cb. C. Stickstoff bei 753 M. B. u. 15°.

Hiernach ist die Zusammensetzung des Salzes:

C_{16} =	1222,96	37,73	37,86
H_{10} =	62,39	1,92	1,94
N_2 =	177,08	5,45	5,42
Cl_4 =	885,30	27,30	26,60
O_4 =	400,00	12,32	12,93
$\dot{C}u$ =	495,70	15,28	15,25
	3243,43	100,00	100,00.

Bichlorisatinsaures Silberoxyd. Das Salz wird durch Fällung von bichlorisatinsaurem Kali mit salpetersaurem Silberoxyd als ein blassgelber Niederschlag erhalten, der sich in vielem siedenden Wasser auflöst. Aus der erkaltenden Lösung schiesst das Salz in kleinen büschelförmig vereinigten durchsichtigen Nadeln von gelblicher Farbe an. An der Luft erhitzt, schmilzt es zu einer braunen Masse, aus welcher sich Bichlorisatin sublimirt. Nach dem Glühen bleibt metallisches kohlehaltiges Silber, mit etwas Chlorsilber gemengt, zurück.

Bei der Bestimmung des Silbergehaltes durch Behandlung des Salzes mit Salzsäure und Alkohol begegnete ich derselben Schwierigkeit, wie bei dem chlorisatinsauren Silberoxyde; es lösten sich deutliche Spuren von Chlorsilber in dem salzsäurehaltigen Alkohol auf.

0,432 Grm. gaben 0,179 Chlorsilber = 33,52 Oxyd.

0,586 Grm. gaben 0,242 Chlorsilber = 33,4 Oxyd.

0,288 Grm., mit kohlensaurem Kali geglüht, liessen nach dem Auswaschen und Glühen 0,095 Silber zurück = 35,43 Oxyd.

Das Mittel dieser Versuche giebt 34,11 Silberoxyd.

1,394 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 1,468 Kohlensäure und 0,188 Wasser.

Diess giebt die Zusammensetzung:

Google

		Berechnet.	Gefunden.
C_{16}	= 1222,96	29,12	29,07
H_{10}	= 62,39	1,48	1,47
N_2	= 177,08	4,22	
Cl_4	= 885,30	21,07	
O_4	= 400,00	9,55	
Ag	= 1451,60	34,56	34,11
	4199,27	100,00.	

Die übrigen Verbindungen der Bichlorisatinsäure habe ich nicht genauer untersucht. Das bichlorisatinsaure Kali giebt mit den Auflösungen der Metallsalze Reactionen, welche im Allgemeinen denen des chlorisatinsauren gleich sind.

Mit salpetersaurem Wismuthoxyd liefert es einen orangegelben flockigen Niederschlag.

Quecksilberchlorid giebt keine Fällung.

Salpetersaures Quecksilberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul geben gelbe Niederschläge.

Salpetersaures Nickeloxyd giebt eine geringe braungrüne Fällung; schwefelsaures Eisenoxydkali eine voluminöse braunrothe Fällung.

Schwefelsaures Manganoxydul, schwefelsaure Magnesia, Alaun und schwefelsaures Chromoxydkali geben keine Niederschläge.

Harzige Substanz.

Beim Auskochen des mit Chlor behandelten Indigs bleibt, wie ich erwähnt habe, eine harzähnliche Substanz zurück, die ich für ein zufälliges secundäres Product zu halten geneigt bin, da ihre Menge, je nach den Umständen, sehr verschieden ausfällt. Man erhält sie in der grössten Menge, wenn der Indig in der Wärme mit Chlor behandelt wird, oder wenn man Indigblau in Schwefelsäure auflöst und dann bis zur vollständigen Zersetzung mit Chlor behandelt. Ich erhielt in diesem Falle eine braune Masse, die nur wenig Chlorisatin und Bichlorisatin enthielt und der Hauptsache nach aus harziger Substanz bestand. Ich bin jedoch nicht gewiss, ob das auf diese Weise erhaltene Product mit dem ohne Mitwirkung von Schwefelsäure erhaltenen identisch ist. In der geringsten Menge erhält man sie, wenn die Einwirkung in der Kälte geschieht und man sie,

Digitized by Google

ehe der Indig vollständig zersetzt ist, unterbricht. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass die Bildung dieser harzigen Substanz mit der des Chlorindoptens und des Ammoniaks in Verhältniss steht. Wirklich glaube ich das Chlorindopten immer dann in der grössten Menge erhalten zu haben, wenn sich viel von dem Harze gebildet hatte. Durch Einwirkung von Chlor auf reines Chlorisatin oder Bichlorisatin bildet sich diese Substanz nicht. Ich lege den wenigen Versuchen, welche ich über diesen Körper angestellt habe, keinen besondern Werth bei, da ich durchaus nicht gewiss bin, ein reines Product untersucht zu haben. Ich bedaure, dass meine Arbeit in diesem Puncte unvollständig bleiben musste, allein es ist fast unmöglich, sich die Substanz in der zu einer durchgeführten Untersuchung erforderlichen Menge vollständig rein zu verschaffen. Man würde zur Gewinnung von einigen Grammen des reinen Harzes eine sehr bedeutende Menge von vollkommen reinem Indigblau verwenden müssen. Das von mir angewandte Indigblau enthielt immer eine gewisse Menge Indigroth und das Product, welches dieser Körper mit dem Chlor liefert, blieb grösstentheils bei dem Harze zurück.

Das Harz, wie es nach dem Auskochen zurückbleibt, enthält noch Chlorisatin und Bichlorisatin. Um es hiervon zu trennen, wird es mit verdünntem Aetzkali behandelt, worin es sich sehr leicht löst. Die abfiltrirte Lösung übersättigt man mit Essigsäure, wobei das Harz ausgefällt wird, während Chlorisatin und Bichlorisatin aufgelöst bleiben. Das ausgewaschene Harz löst man in Alkohol, welcher dasselbe nach dem Verdunsten als eine schwarzbraune, glasige, spröde Masse von starkem Harzglanze zurücklässt. In siedendem Wasser schmilzt es und löst sich dabei in geringer Menge auf. Die weingeistige Auflösung giebt mit Bleizucker einen Niederschlag von bräunlicher Farbe. Die Substanz enthält Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor.

0,218 Grm. gaben 0,69 Wasser und 0,380 Kohlensäure.

0,347 Grm., mit Kalk geglüht, lieferten 0,412 Chlorsilber.

0,515 Grm. gaben bei 6° und 766 M. B. 15 Cb. C. Stickstoff.

Hiernach würde die Zusammensetzung in 100 Theilen betragen:

Kohlenstoff	48,19
Wasserstoff	3,51
Chlor	29,28
Stickstoff	3,59
Sauerstoff	15,43
	100,00.

Diese Zahlen nähern sich dem Verhältnisse:

		Berechnet in 100 Th.
C_{20}	1528,7	49,27
H_{16}	99,8	3,21
Cl_4	885,3	28,53
N_1	88,5	2,85
O_5	500,0	16,14.

Man würde dafür die Formel $C_{40}\ H_{32}\ Cl_8\ N_2\ O_{10}$ aufstellen können.

Nimmt man diese Formel als richtig an, so kann man sich von der Vertheilung des Kohlenstoffes und Stickstoffes bei der Zersetzung des Indigs durch Chlor die Vorstellung machen, dass

20 At. Indig	=	$C_{640}\ N_{80}$
sich verwandeln in		
10 At. Chlorisatin	=	$C_{160}\ N_{20}$
20 At. Bichlorisatin		320 40
10 At. Chlorindoptensäure		120
9 At. Ammoniak		18
1 At. Harz		40 2
		$C_{640}\ N_{80}$.

Es ist indessen sehr wahrscheinlich, dass sowohl Chlorindopten als Ammoniak und Harz unwesentliche in wechselnden Verhältnissen entstehende Producte sind und dass unter günstigen Umständen die Reaction sich blos auf die Erzeugung von Chlorisatin und Bichlorisatin beschränken würde.

1 At. Indig	=	C_{32}	H_{20}	N_4	O_3	Cl.
3 At. Wasser	=		6		3	
16 At. Chlor	=					16
		C_{32}	H_{26}	N_4	O_6	Cl_{16}

könnten in diesem Falle liefern:

1 At. Chlorisatin	=	C_{16}	H_8	N_2	O_3	Cl_2
1 At. Bichlorisatin		16	8	2	3	4
10 At. Salzsäure			10			10
		C_{32}	H_{26}	N_4	O_6	Cl_{16}.

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, dass auch diese Gleichung nur als ungefähre Vorstellung zu betrachten ist, da natürlich Chlorisatin und Bichlorisatin auch in jedem andern Verhältnisse sich erzeugen können, ohne dass andere Producte entstehen müssten.

Einwirkung des Broms auf das Indigblau.

Die Producte der Einwirkung des Broms auf das Indigblau sind denen, welche das Chlor liefert, überaus ähnlich. Wird die gelbe Masse, welche durch Behandlung von feuchtem Indigblau mit Brom entsteht, destillirt, so erhält man das dem Chlorindopten entsprechende Product. Es gleicht ganz dem Chlorindopten, besitzt aber einen angenehmeren, süssen Geruch. Aus Mangel an Material habe ich mich mit einer Bestimmung des Kohlenstoff- und Bromgehaltes der gemengten flüchtigen Substanz begnügen müssen. Beide Versuche waren zwar nicht als völlig gelungen zu betrachten, machen aber doch wahrscheinlich, dass das Bromindopten dem Chlorindopten entsprechend zusammengesetzt ist.

0,276 Grm. gaben 0,494 Bromsilber = 75,1 p.C. Brom.

0,257 Grm. gaben 0,203 Kohlensäure = 21,8 p.C. Kohlenstoff. Das Wasser ging verloren.

Nach der Formel C_{12} H_6 Br_6 O muss das Bromindopten enthalten 73,5 Brom und 22,9 Kohlenstoff.

Wird das Bromindopten mit Kali behandelt, so entweicht das Bromindatmit, das zurückbleibende bromindoptensaure Kali ist weit schwerer in Wasser löslich als das chlorindoptensaure.

Bromisatin.

Durch Auskochen des mit Brom behandelten Indigs erhält man ein Gemenge von Bromisatin und Bibromisatin. Es bleibt eine kleine Menge harzähnlicher Substanz zurück. Das Bromisatin habe ich nur in geringer Menge erhalten, das Bibromisatin dagegen in sehr reichlichen Quantitäten. Beide gleichen den entsprechenden Chlorverbindungen. Mangel an Material hat mir nicht gestattet, das Bromisatin genauer zu studiren. Folgende Versuche sind jedoch hinreichend, seine Existenz darzuthun. Das durch Auskochen der mit Brom behandelten Masse erhaltene Product wurde in Alkohol umkrystallisirt.

Digitized by Google

0,433 Grm. des ersten Anschusses, mit Kupferoxyd, ohne Anwendung von Sauerstoffgas, verbrannt, gaben 0,624 Kohlensäure = 39,83 p.C. Kohlenstoff.

0,576 Grm. gaben 0,562 Bromsilber = 42,16 Brom.

0,6025 Grm. lieferten bei 14° und 744 M.B. 36 Cb.C. Stickstoff = 6,93 p.C.

Bei zweimaliger Verbrennung desselben Productes mit Kupferoxyd in einem Strome von Sauerstoffgas erschien nach beendigter Verbrennung, als Sauerstoffgas im Ueberschusse durch die Verbrennungsröhre geleitet wurde, freies Brom im Chlorcalciumrohre, das sich nach dem Auseinandernehmen des Apparates deutlich als solches erkennen liess. Die erhaltenen Zahlen wurden hierdurch ganz unzuverlässig. Diese Entwickelung von freiem Brom bei Verbrennung von bromhaltigen Körpern mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome habe ich mehrmals gemeinschaftlich mit Marchand zu beobachten Gelegenheit gehabt. Bei Anwendung von chromsaurem Bleioxyd findet dieser Uebelstand nicht statt. Ein Theil des Productes, welches die angeführte Zusammensetzung zeigte, wurde nochmals in Alkohol umkrystallisirt und der Anschuss mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt.

0,305 lieferten jetzt 0,472 Kohlensäure und 0,055 Wasser.

0,225 gaben 0,342 Kohlensäure und 0,039 Wasser,

in 100 Theilen also:

	1.	2.
Kohlenstoff	42,78	42,03
Wasserstoff	2,00	1,92.

Der geringe Rest der zu diesen Versuchen benutzten Substanz wurde nochmals mit Alkohol umkrystallisirt.

0,136 der erhaltenen sehr gut ausgebildeten kleinen Krystalle gaben 0,217 Kohlensäure = 44,1 p.C. Kohlenstoff.

Dieser Kohlenstoffgehalt entspricht der Zusammensetzung:

	Atome.	Berechnet.	Gef.
C_{16} =	1222,9	44,8	44,1
H_8 =	49,9	1,8	
N_2 =	177,0	6,5	
Br_2 =	978,3	35,0	
O_3 =	300,0	10,9	
	2728,1	100,0.	

Digitized by Google

Das Bromisatin verhält sich gegen Kali wie das Chlorisatin. Die Bildung von bromisatinsaurem Kali erfolgt schon in der Kälte, bei längerem Stehen des mit Kalilauge übergossenen Bromisatins. Aus Mangel an reinem Material habe ich die Salze der Bromisatinsäure nicht untersuchen können.

Nach der Berechnung ist das Atomgewicht der Bromisatinsäure = 2304,9.

Bibromisatin.

Diese Verbindung bleibt in der weingeistigen Auflösung des mit Brom behandelten Indigs zurück, nachdem das Bromisatin herauskrystallisirt ist. Es gleicht in allen seinen Eigenschaften dem Bichlorisatin, besitzt jedoch eine noch glänzendere orange Farbe als dieses.

0,3695 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, lieferten 0,442 Kohlensäure und 0,049 Wasser.

0,621 Grm. gaben 26 Cb. C. Stickstoffgas bei 749 M.B. und 16° C.

0,332 Grm. gaben, mit Kalk geglüht, 0,424 Bromsilber.

Diese Zahlen geben folgende Zusammensetzung:

	At.	Ber.	Gefunden.
C_{16} =	1222,96	33,00	33,07
H_8 =	49,92	1,34	1,47
N_2 =	177,08	4,78	4,85
Br_4 =	1956,61	52,78	53,62
O_3 =	300,00	8,10	6,99
	3706,57	100,00	100,00.

Bibromisatinsäure.

Das Bibromisatin löst sich in Kali mit rother Farbe auf, die Lösung entfärbt sich aber nach einiger Zeit und es entsteht ein dem bichlorisatinsauren entsprechendes bibromisatinsaures Kali. Beim Erwärmen erfolgt diese Veränderung augenblicklich.

Das bibromisatinsaure Kali wird sehr leicht krystallirt erhalten. Es bildet strohgelbe glänzende Nadeln, die in Wasser und Alkohol schwerer löslich sind als das entsprechende bichlorisatinsaure Salz. Die Krystalle sind wasserhaltig.

2,432 Grm. bibromisatinsaures Kali verloren, bei 155° im luftleeren Raume getrocknet, 0,113 Grm. = 4,64 p. C.

0,558 Grm. des entwässerten Salzes, mit Schwefelsäure behandelt, dann in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak und zuletzt an der Luft geglüht, lieferten 0,136 schwefelsaures Kali = 0,07353 Kali.

0,344 Grm., mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben 0,345 Kohlensäure und 0,0465 Wasser.

0,743 Grm. gaben 0,775 Bromsilber.

Diese Versuche geben folgende Zusammensetzung des wasserfreien Salzes:

	At.	Ber.	Gef.
C_{16} =	1222,96	27,73	27,73
H_{10} =	62,39	1,42	1,50
N_2 =	177,08	4,02	
Br_4 =	1956,61	44,37	43,79
O_4 =	400,00	9,07	
$\dot{K}$ =	589,99	13,39	13,17
	4409,03	100,00.	

Das Atomgewicht der Bibromisatinsäure ist also: 3819,04. Das krystallisirte Kalisalz enthält 2 Atome Wasser, berechnet: 4,99 p. C., gefunden 4,64.

Zersetzt man die concentrirte Auflösung des bibromisatinsauren Kali's mit Salzsäure, so fällt die Bibromisatinsäure als ein gelbes in zugesetztem Wasser lösliches Pulver nieder; es ist indessen nicht möglich, die Säure trocken zu erhalten. Sie verwandelt sich beim Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure schon bei der gewöhnlichen Temperatur in Bibromisatin.

Die Reactionen des bibromisatinsauren Kali's sind denen des bichlorisatinsauren fast vollkommen gleich.

Mit schwefelsaurem Kupferoxyd giebt die Auflösung im ersten Augenblicke einen gelbbraunen gelatinösen Niederschlag, der in wenig Augenblicken sich grünlich-gelb färbt und flockig wird. In diesem Zustande verharrt er einige Zeit, nach längerem Stehen wird er körnig und nimmt eine blutrothe Farbe an. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der gelbgrüne Niederschlag sich befindet, so erfolgt die Umänderung in Roth augenblicklich. Wenn man sich beeilt, den gelbgrünen Nieder-

schlag auf ein Filter zu bringen, so gelingt es, ihn von der Flüssigkeit zu befreien, auszuwaschen und dann zwischen Papier auszupressen, ohne dass er sich noch verändert hat. Allein beim Trocknen unter der Glocke der Luftpumpe nimmt er dennoch die rothe Farbe an. Es muss also unentschieden bleiben, ob die Veränderung der Krystallform, welche dieser Veränderung der Farbe eben so wie der des bichlorisatinsauren Kupferoxydes zu Grunde liegt, von einer Veränderung des Wassergehaltes begleitet ist.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen gelben körnigen Niederschlag, der sich beim Sieden auflöst und sich nach dem Erkalten krystallinisch ausscheidet.

Essigsaures Bleioxyd bringt einen hellgelben flockigen Niederschlag hervor, der sich ebenfalls beim Sieden auflöst und sich nachher in rothgelben Körnern wieder ausscheidet.

Chlorbaryum und Chlorcalcium geben gelbe in siedendem Wasser lösliche Niederschläge, die sich aus den erkaltenden Lösungen in Krystallen ausscheiden.

Im zweiten Theile dieser Arbeit werde ich die Producte beschreiben, welche durch die Einwirkung verschiedener Reagentien, namentlich des Schwefelwasserstoffes, des Schwefelwasserstoff-Ammoniaks, des Chlors, bei Gegenwart von Alkohol, des Ammoniaks und der Salpetersäure, auf Chlorisatin und Bichlorisatin entstehen.

LXII.

Ueber die Nitrobenzinsäure.

Von

G. J. MULDER.

(Vom Verf. mitgetheilt a. d. Bullet. d. Neerlande.)

Wenn man Benzoësäure mit kochender Salpetersäure im Ueberschuss behandelt, so löst sie sich auf, während sich die Flüssigkeit roth färbt und zu gleicher Zeit Stickstoffoxyd entwickelt. Setzt man das Kochen mehrere Stunden hinter einander fort, so vermindert sich die Gasentwickelung, hört nach und nach auf und die Flüssigkeit entfärbt sich. Aus der er-

Digitized by Google

kalteten Flüssigkeit setzen sich nach und nach Krystalle ab, welche in ihrem Ansehen der Benzoësäure gleichen. Endlich verwandelt sich die ganze Masse in Krystalle, aus denen man durch kochendes Wasser und durch wiederholtes Umkrystallisiren eine neue Säure abscheiden kann, welcher ich den Namen *Nitrobenzinsäure* gebe *), ihrem Ursprunge und ihrer Zusammensetzung gemäss.

Man erhält dieselbe Säure, wenn man mehrere andere Substanzen mit Salpetersäure behandelt; von denen man früher glaubte, dass sie dadurch in Benzoësäure umgeändert würden. Die muthmaassliche Bezoësäure ist nichts anderes als die eben erwähnte.

Man muss indessen bemerken, dass mehrere Substanzen, welche sich zuletzt in Nitrobenzinsäure umändern, zuerst Benzoësäure bilden, welche durch die fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure ihrerseits wieder zersetzt wird. Wenn man z. B. Zimmtsäure oder Zimmtöl mit Schwefelsäure behandelt, so bildet sich wirklich zuerst Benzoësäure, wie es Herr Dumas bewiesen hat. Aber je stärker die Salpetersäure war, desto leichter verwandelt sich die Benzoësäure in Nitrobenzinsäure, so dass eine verdünnte Salpetersäure hinreicht, oder vielmehr unerlässlich ist, um Benzoësäure zu erhalten.

Hr. Plantamour hat ganz vor Kurzem (*Ann. der Pharmacie Bd. 30. S. 349*) die Aufmerksamkeit der Chemiker auf eine neue Säure gelenkt, welche er aus der Zimmtsäure durch Salpetersäure erhalten hatte. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffmengen, welche Hr. Plantamour bei seiner Analyse erhalten hatte, sind dieselben, welche ich bei der Nitrobenzinsäure, welche aus Benzoësäure dargestellt war, bekam. Ein directer Versuch über die aus der Zimmtsäure gebildete Säure bewies mir, dass die Säure des Herrn Plantamour gleichfalls Stickstoff enthielt und dass seine Säure und die Nitrobenzinsäure identisch mit einander waren. Es ist sehr leicht, die Nitro-

*) Eine vorläufige Ankündigung dieser Säure wurde im Journal Band 18, pag. 253 gegeben, wo sie unter dem Namen Nitrocinnolsäure beschrieben wurde. Da der neuere Name von Mulder unzweifelhaft den Vorzug verdient, so muss jener verworfen werden.
D. Red.

Digitized by Google

benzinsäure vollständig rein zu erhalten; man löst sie in heissem Wasser und lässt die Auflösung erkalten; dabei setzt sich die neue Säure ab und wird wiederholt umkrystallisirt. Bereitet man sie aus Zimmtöl oder Zimmtsäure, so ist ihre Reinigung schwieriger, als wenn man sie aus Benzoësäure darstellt.

Die Zusammensetzung derselben wurde durch Analysen der reinen Säure und des Silbersalzes erforscht, welche beide bei 100° getrocknet wurden. Das Silbersalz wurde bereitet, indem man das Ammoniaksalz durch salpetersaures Silberoxyd zersetzte.

I. 0,224 des bei 100° getrockneten Silbersalzes einer Säure, welche aus Cassiaöl bereitet war, gaben 0,250 Kohlensäure und 0,035 Wasser.
0,105 gaben 0,041 metallisches Silber = 39,05 p.C.

II. 0,393 Silbersalz, aus Benzoësäure bereitet, gaben 0,440 Kohlensäure und 0,050 Wasser.
0,2565 gaben 0,0995 Silber = 38,80 p.C.

III. 0,442 eines anderen Silbersalzes, welches aus Benzoësäure bereitet war, gaben 0,500 Kohlensäure und 0,060 Wasser.
0,461 gaben 0,179 Silber = 38,83 p.C.
10,728 gaben Stickstoff vor dem Versuch 87 C.C. bei 17°, 25 und 764 mm.; Stickstoff nach dem Versuch 118 C.C. bei 27°, 25 und 764,1 mm.

IV. 0,436 eines dritten Silbersalzes, aus Benzoësäure bereitet, gaben 0,493 Kohlensäure und 0,063 Wasser.
0,245 gaben 0,095 Silber oder 38,78 p.C.

	I.	II.	III.	IV.	At.		Ber.
Kohlenstoff	30,99	30,96	31,27	31,27	14	1070,12	31,03
Wasserstoff	1,73	1,42	1,51	1,63	8	49,92	1,45
Stickstoff			5,06		2	177,04	5,13
Sauerstoff			20,53		7	700,00	20,30
Silberoxyd	42,04	41,67	41,69	41,65	1	1451,61	42,09
						3448,69.	

I. 0,488 von der Säure, welche aus Benzoësäure bereitet und bei 100° getrocknet worden war, gaben 0,904 Kohlensäure und 0,132 Wasser.

II. 0,554 von einer andern Bereitung gaben 1,024 Kohlensäure, 0,153 Wasser.
0,613 gaben vor dem Versuch 94 C.C. Gas bei 17° und

Digitized by Google

759,7 mm.; nach dem Versuche 134 C. C. bei 16,75 und 762,3 mm.

III. 0,413 einer dritten Bereitung gaben 0,762 Kohlensäure, 0,111 Wasser.

Der Stickstoff, welcher bei der Verbrennung mit Kupferoxyd erhalten war, verhielt sich zu der Kohlensäure wie 19 zu 266 oder wie 1 zu 14.

	I.	II.	III.	At.		Berechnet.
Kohlenstoff	51,22	51,11	51,02	14	1070,12	50,73
Wasserstoff	3,00	3,07	2,99	10	62,40	2,96
Stickstoff		8,27	8,44	2	177,01	8,39
Sauerstoff		37,55	37,55	8	800,00	37,92
					2109,56.	

Die Zusammensetzung der wasserhaltigen Säure ist also $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_7 + aq.$

Die der wasserfreien $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_7$. Diess beträgt in 100 Theilen:

			Berechnet.
Kohlenstoff	14	1070,12	53,58
Wasserstoff	8	49,92	2,50
Stickstoff	2	177,04	8,87
Sauerstoff	7	700,00	35,05
		1997,08	100,00.

Die Zusammensetzung der Säure ist also so, dass man sie betrachten kann als $C_{14}\ H_8\ O_4 + N_2\ O_3$ d. h. als einer Verbindung von salpetriger Säure mit einem organischen Körper, welcher dargestellt werden kann durch Benzoësäure weniger 2 At. Wasserstoff und mehr 1 Atom Sauerstoff

$$= C_{14}\ N_{10}\ O_3 - H_2 + O_1 = C_{14}\ H_8\ O_4.$$

In dem Augenblicke, wo ich beschäftigt war, die mitgetheilten Analysen auszuführen, benachrichtigte mich der geschickte Chemiker von Berlin, Hr. Marchand, dass er gleichfalls einige Versuche über die Säure angestellt habe, welche man durch die Einwirkung der Salpetersäure auf die Zimmtsäure erhält, und dass er vermuthete, dieselbe sei stickstoffhaltig. Vor einigen Tagen erhielt ich von Hrn. Marchand folgende Resultate, welche ich so frei bin hier anzuführen *).

*) Die Details dieser Analysen, welche ich mit der aus Zimmtsäure durch Salpetersäure dargestellten Säure ausgeführt habe, sind folgende:

	I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	50,96	50,85	50,90	51,00
Wasserstoff	3,00	2,98	2,99	2,95
Stickstoff	8,26	8,30	8,52	
Sauerstoff	37,78	37,87	37,59.	

Die Säure des Hrn. Marchand, welche er aus Zimmtsäure dargestellt hatte, besitzt also genau die Zusammensetzung wie die, welche ich aus dem Cassiaöl und der Benzoësäure erhalten hatte. Die Nitrobenzinsäure bietet also eine neue Beziehung dar, zwischen den Producten des Zimmtes und der Benzoë.

Nachdem ich die Zusammensetzung der Säure beschrieben habe, will ich dazu übergehen, ihre Eigenschaften anzugeben.

In dem Zustande, wie man sie aus der erkalteten wässrigen Lösung erhält, zeigt sie sich unter der Form einer weissen krystallinischen Masse, welche aus kleinen, zusammengehäuften Krystallen gebildet wird. Sie löst sich leicht in kochendem Wasser und erscheint in Form eines schweren Oeles, wenn das Wasser nicht hinreicht, um sie aufzulösen; eine Eigenschaft, welche sie mit der Benzoësäure theilt. Im Wasser schmilzt sie unter 100° und bildet wahrscheinlich eine Verbindung der wasserfreien Säure mit 1 Atom Wasser; erstarrt die Masse, so wird sie hart, zerbrechlich und zusammengesetzt aus $C_{14}\ H_{10}\ N_2\ O_8$.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird sie von Wasser sehr schwer gelöst, bei der Temperatur von 10° nehmen 400 Theile Wasser 1 Theil Säure auf.

Bei 100° lösen sich 10 Theile Säure in 100 Theilen Wasser. In Alkohol und Aether löst sie sich leicht; ihre Auflösungen reagiren stark sauer.

I. 0,355 Substanz gaben 0,654 $\dot{C}$ und 0,096 $\dot{H}$.

0,7275 Substanz gaben bei 28″ 3,5‴ 13° R. 54 C.C. N.

II. 0,250 Substanz gaben 0,4595 $\dot{C}$ und 0,067 $\dot{H}$.

0,882 Substanz gaben bei 28″ 2‴ 16° R. 63 C.C. N.

III. 0,301 Substanz gaben 0,554 $\dot{C}$ und 0,081 $\dot{H}$.

0,993 Substanz gaben bei 28″ 1‴ 12° R. 70 C.C. N.

IV. 0,311 Substanz gaben 0,5735 $\dot{C}$ und 0,0826 $\dot{H}$.

Die Bildung von Stickstoffoxyd war bei der Kohlenstoffbestimmung durch besondere Vorsichtsmaassregeln vermieden worden.

R. F. Md.

Digitized by Google

Bei 100° verliert die Säure nichts, bei 127° schmilzt sie, fängt jedoch schon bei 110° an zu sublimiren; wenn sie rein war, so sublimirt sie ganz ohne Veränderung; war sie ein wenig gefärbt, so hinterlässt sie nach der Sublimation Kohle.

0,429 der reinen sublimirten Säure gaben 0,786 Kohlensäure und 0,122 Wasser.

Kohlenstoff 50,90
Wasserstoff 3,16.

Die sublimirte Säure ist vollständig weiss und krystallisirt in feinen Nadeln. Ihre Dämpfe sind sehr stechend und verursachen Husten.

Sublimirt man die Säure in einer Atmosphäre von Chlor, so wird sie dadurch nicht verändert. Löst man die in Chlor sublimirte Säure in Wasser auf und lässt sie krystallisiren, so besitzt sie dieselben Eigenschaften wie vorher, enthält kein Chlor, indessen stösst die Auflösung beim Verdampfen einen schwachen Geruch nach Nitrobenzid aus.

Die reine Säure, selbst die sublimirte, zersetzt sich beim Kochen, wird schwarz und entwickelt brennbare Gasarten.

Die Nitrobenzinsäure löst sich in starker Salpetersäure, ohne davon zersetzt zu werden, wie ihre Entstehung beweist, beim Erkalten scheidet sie sich in Form von kleinen Krystallen aus. Salzsäure löst sie mit Hülfe der Siedehitze; beim Erkalten scheidet sie sich gleichfalls in Krystallen ab. Schwefelsäure löst sie bei der gewöhnlichen Temperatur farblos auf. Wenn man die Auflösung erhitzt, so scheidet sich eine kleine Quantität sublimirter Säure ab. Bei der Temperatur, welche sich der Siedehitze der Schwefelsäure nähert, wird die Flüssigkeit schön roth gefärbt. Macht man einen Teig von Nitrobenzinsäure und von Schwefelsäure und erwärmt denselben gelinde, so schmilzt die Masse zu einer farblosen Flüssigkeit, es sublimirt etwas Säure; wird die Temperatur gesteigert, so wird die Farbe intensiv roth, ohne dass eine Gasentwickelung stattfände. Hört man mit dem Erhitzen auf und mischt die noch heisse, dicke Flüssigkeit mit einer grossen Menge Wasser, so wird dieses roth und es schlagen sich graue Flocken nieder, welche man abfiltrirt und wäscht; diese Flocken bestehen aus unveränderter Säure. Wird die rothe Flüssigkeit mit kohlensaurer Baryterde gesättigt, so nimmt sie eine hellbraune Farbe

an. Wird der überschüssige kohlensaure Baryt abfiltrirt und die Flüssigkeit eingedampft, so erhält man körnige Krystalle einer neuen Verbindung, welche ich jedoch noch nicht mit genug Aufmerksamkeit untersucht habe, um sie vollständig beschreiben zu können.

Die Nitrobenzinsäure ist eine sehr kräftige Säure; sie verbindet sich leicht mit den Basen und treibt mehrere andere Säuren aus ihren Salzen aus.

Die nitrobenzinsauren Salze sind meist löslich in Wasser und Alkohol, krystallisirbar, detoniren durch die Wärme und geben bei gelinderer Erhitzung, indem sie sich schwärzen, *Nitrobenzid*. Man bereitet sie auf directem Wege oder durch doppelte Zersetzung.

Nitrobenzinsaurer Kalk. Kocht man die Nitrobenzinsäure mit Kreide und Wasser, so entwickelt sich Kohlensäure, und das nitrobenzinsaure Salz löst sich im neutralen Zustande auf. Die verdampfte Flüssigkeit giebt kleine Krystalle, welche weiss und wenig glänzend sind. An der freien Luft getrocknet, verlor das Salz bei 120° nichts, bei 190° ist es noch weiss und hat 2 At. Wasser verloren, welche schon bei 130° zu entweichen beginnen.

0,515 verloren bei 132° 0,047 oder 9,14 p.C.

0,221 verloren bei 190° 0,020 oder 9,05 p.C.

0,197 gaben 0,067 schwefelsaure Kalkerde oder 14,02 p.C. Kalkerde.

Wenn wir berechnen $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_7 + Ca\ O + 2$ aq. so haben wir

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kalk	14,02	1	13,81
Wasser	9,05	2	8,73
Wasserfreie Säure	76,93	1	77,46.

Wenn man das Salz stärker erhitzt als bis 190°, so schmilzt es, wird schwarz, stösst den Geruch nach Nitrobenzid aus und detonirt endlich.

Wird die Nitrobenzinsäure mit einem Ueberschuss von Kalk erhitzt, so wird sie schwarz, giebt brenzliche Producte, ohne Nitrobenzid zu bilden.

Nitrobenzinsaurer Baryt. Man bereitet dieses Salz mittelst des kohlensauren Baryts und der freien Säure ganz eben

so wie das Kalksalz. Bei dem Erkalten liefert die heisse Auflösung schöne Krystalle; werden diese entfernt, und wird die Flüssigkeit weiter eingedampft, so erhält man noch mehr davon. Die Krystalle besitzen einen grossen Glanz, den sie nur theilweise bei der Entwässerung einbüssen.

Unter denselben Umständen wie das Kalksalz getrocknet, verliert das Barytsalz schon bei 80° Wasser, bei 100° ist dieser Verlust vollständig und zwischen 100 und 150° entwickelt sich nichts mehr.

0,287 verloren im Ganzen 0,040.

0,192 gaben 0,083 schwefelsaure Baryterde. Wir haben also als Zusammensetzung des nitrobenzinsauren Baryts:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Baryt	28,37	1	28,05
Wasser	13,94	4	13,22
Wasserfreie Säure	57,69	1	58,73

oder $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_7 + Ba\ O + 4$ aq.

Ebenso wie das Kalksalz wird das Barytsalz beim Erhitzen schwarz, giebt Nitrobenzid und fängt mit Detonation Feuer.

Nitrobenzinsaurer Strontian. Man erhält ihn wie die vorhergehenden Salze, indem man die kohlensaure Strontianerde mit der Säure und mit Wasser kocht. Wird die Auflösung des Salzes bis zur Krystallhaut eingedampft, so giebt sie beim Erkalten Federn, welche zu Bündeln vereinigt sind; sie besitzen keinen Glanz. Unter denselben Umständen wie die andern getrocknet, verloren 0,525 davon bei 80 bis 85° 0,009 Wasser von 85 bis 120° 0,010, bei 130° endlich eine neue Quantität von 0,031. Ueber diese Temperatur hinaus bis 150° blieb der Verlust constant. Im Ganzen hatten die 0,525 verloren 0,050 oder 9,52 p.C.

0,147 gaben 0,050 schwefelsaure Strontianerde oder 22,16 Strontianerde, diess giebt:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Strontian	22,16	2	22,13
Wasser	9,52	5	9,61
Wasserfreie Säure	68,32	2	68,26

oder $C_{14}\ H_8\ N_2\ O_7 + Sr\ O + 2\frac{1}{2}$ aq. Nach den ange-

führten Thatsachen entwickelt sich bei 80° ½ At. Wasser, bei 120° noch ½ At. und bei 130° 1½ At.

Nitrobenzinsaures Kali. Dieses Salz erhält man unmittelbar. Durch Verdampfen giebt die Auflösung kleine Krystalle oder eine gleichförmige Masse von seifenartigem Ansehen, je nach dem Grade der Concentration. Auf einem Platinbleche erhitzt, schmilzt das Salz, sprüht Funken, zertheilt sich in krumme schwarze Aeste mit einer grossen Geschwindigkeit, welche die Länge von 3 — 4 Zoll haben; zu gleicher Zeit giebt es eine grosse Menge von Nitrobenzid.

Nitrobenzinsaures Natron wird gleichfalls direct dargestellt. Es zerfliesst und krystallisirt nur schwer in kleinen Krusten, beim Erhitzen zeigt es dieselben Eigenschaften wie das Kalisalz.

Nitrobenzinsaures Ammoniak bereitet man, indem eine Auflösung der Säure in Ammoniak verdampft wird. Es krystallisirt in weissen Nadeln, welche einigen Glanz besitzen. Bei der Sublimation auf einem Platinblech liefert es Nitrobenzid; mit Vorsicht erhitzt, zersetzt es sich nicht.

Das Ammoniaksalz, wie man es durch Sättigung der Säure erhält, stösst Ammoniak aus und krystallisirt erst nach einigen Tagen; das krystallisirte Salz ist sauer.

0,525 gaben 0,909 Kohlensäure, 0,194 Wasser.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	47,88	28	48,20
Wasserstoff	4,11	26	3,80
Stickstoff		6	11,96
Sauerstoff		16	36,04

oder $2\ (C_{14}\ H_{10}\ N_2\ O_8) + N_2\ H_6$.

0,861 der Nitrobenzinsäure, getrocknet in einem trocknen Luftstrome, wurden einem Strom von trockenem Ammoniakgas ausgesetzt, dabei nahmen sie an Gewicht zu, nachdem sie wiederum einem kalten Luftstrom ausgesetzt waren, 0,052, diess entspricht fast genau 1 At. Ammoniak auf 1 At. Säure. Als der Luftstrom bei 100° darüber geleitet wurde, so verminderten sich diese 0,052 bis auf 0,032. Diese Quantität blieb constant.

Diess giebt:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Ammoniak	4,92	1	4,84
Wasserfreie Säure	95,08	2	95,16.

Digitized by Google

Es ist also ein saures Salz, welches sich auf diese Weise bildet.

Nitrobenzinsaures Zinkoxyd. Wenn man eine Auflösung von schwefelsaurem Zinkoxyd in eine Auflösung von nitrobenzinsaurem Ammoniak mit einem Säure-Ueberschuss hineintropft, so bildet sich ein gallertartiger Niederschlag, welcher ein basisches Salz ist. Nachdem man diesen Niederschlag abfiltrirt hat, giebt die Flüssigkeit beim Verdampfen blättrige Krystalle eines Salzes von folgender Zusammensetzung:

0,462 gaben bei 140° 0,086 Wasser. Das Wasser entwickelt sich schon bei 53° und über 60° entwickelt sich nichts mehr.

0,213 gaben 0,068 schwefelsaures Zinkoxyd oder 16 p.C. Zinkoxyd.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Zinkoxyd	16,00	1	16,42
Wasser	18,61	5	18,34
Wasserfreie Säure	65,39	1	65,24.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Zinksalzes ist also $C_{14}\ H_8\ N_2\ O + Zn\ O + 5$ aq.

0,085 des basischen Salzes, bei 130° getrocknet, gaben 0,046 Zinkoxyd.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Zinkoxyd	51,8	4	52,9
Wasserfreie Säure	48,2	1	47,1.

Vielleicht variirt die Zusammensetzung des basischen Salzes nach den Mengen des Zinksalzes und des Ammoniaksalzes, welche man mit einander mischt.

Nitrobenzinsaures Eisenoxyd. Die Nitrobenzinsäure löst nicht das rothe Eisenoxyd beim Kochen auf. Um ein Eisenoxydsalz zu erhalten, muss man eine Auflösung von Eisenchlorid in eine heisse Auflösung von Nitrobenzinsäure eintropfen. Es schlägt sich sodann in Gestalt eines voluminösen fleischfarbenen Pulvers nieder, welches man auspresst und an der Luft trocknet. Das Salz löst sich nicht, selbst in kochendem Wasser. Es enthält kein Wasser und verliert nichts bei 135° als ein wenig Säure, welche daraus sublimirt. Es ist gebildet aus 3 At. Säure und 1 At. Eisenoxyd.

0,197 gaben 0,030 Eisenoxyd.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Eisenoxyd	15,23	1	16,67
Wasserfreie Säure	84,77	3	83,33.

Ein neutrales Salz wird wahrscheinlich gebildet durch Fällung von nitrobenzinsaurem Ammoniak mittelst eines Eisenoxydsalzes.

Nitrobenzinsaures Manganoxydul. Eine Auflösung von nitrobenzinsaurem Ammoniak mit einem Ueberschuss von Säure, gemischt mit schwefelsaurem Manganoxydul, liefert beim Verdampfen weisse Krystalle von nitrobenzinsaurem Manganoxydul.

0,893 verloren bei 133° 0,132 Wasser. Der Wasserverlust begann bei 40° und währte bis zu 70°. Er betrug 0,064 oder 2 At. Bei 115° begann von Neuem sich Wasser zu entwickeln bis zu 133°. Er betrug jetzt 0,068, also wiederum 2 At. Bei 115° beginnt das Salz sich gelb zu färben.

0,235 gaben 0,081 schwefelsaures Manganoxydul oder 16,23 Manganoxydul. Diess giebt:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Manganoxydul	16,23	1	15,42
Wasser	14,78	4	15,55
Wasserfreie Säure	68,99	1	69,03.

Nitrobenzinsaures Bleioxyd. Schlägt man eine Auflösung von Nitrobenzinsäure durch basisch-essigsaures Bleioxyd nieder mit allen Vorsichtsmaassregeln, so erhält man einen weissen flockigen Niederschlag, welcher, bei 100° getrocknet, dieselbe Zusammensetzung zeigt, wie ein Niederschlag von neutralem essigsaurem Bleioxyde mit nitrobenzinsaurem Kali. Dieser letztere, gewaschen und bei 100° getrocknet, giebt bei der Analyse ganz dasselbe Resultat. Es ist ein eigenthümliches Salz, welches besteht aus $5\ (C_{14}\ H_8\ N_2\ O_7 + PbO) + PbO$. Die beiden folgenden Salze wurden auf diese verschiedenen Weisen erhalten; die Identität in der Zusammensetzung ist ganz absolut.

I. Salz, erhalten durch basisch-essigsaures Bleioxyd, getrocknet bei 100°, 0,678 gaben 0,720 Kohlensäure und 0,096 Wasser.

0,519 gaben 0,320 schwefelsaures Bleioxyd. Beim Verbrennen schwärzt sich das Salz, giebt Nitrobenzid und detonirt wie Schiesspulver.

II. Salz, erhalten durch neutrales essigsaures Bleioxyd.
0,439 gaben 0,469 Kohlensäure und 0,056 Wasser.

0,398 gaben 0,246 schwefelsaures Bleioxyd.

Daraus ergiebt sich:

	I.	II.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	29,37	29,54	14	29,16
Wasserstoff	1,57	1,42	8	1,36
Stickstoff			2	4,82
Sauerstoff			7	19,08
Bleioxyd	45,36	45,31	$1\frac{1}{5}$	45,60.

Es scheint nach diesen Thatsachen, dass man, um ein neutrales Bleisalz zu erhalten, den Niederschlag nicht waschen darf. Wenn man indessen nitrobenzinsaures Kali oder Ammoniak mit neutralem essigsaurem Bleioxyd niederschlägt und das Salz stark auspresst, so erhält man es, wenn man es nicht wäscht und nur trocknet, von derselben Zusammensetzung.

Wenn man Nitrobenzinsäure mit Wasser und kohlensaurem Bleioxyd kocht, so nimmt das kohlensaure Salz bedeutend an Volumen zu, es entwickelt sich eine grosse Menge Kohlensäure, während die Flüssigkeit klar bleibt. Es bilden sich 2 verschiedene Salze. Das eine ist unlöslich und dieses bildet zusammenhängende schwere Flocken, das andere ist löslich. Aus der klaren Flüssigkeit setzt sich bei der gewöhnlichen Temperatur eine kleine Quantität derselben Flocken ab. Durch Verdampfen erhält man das auflösliche Bleisalz.

Wenn man eine kochende und gesättigte Auflösung der Nitrobenzinsäure bereitet und dann basisch-essigsaures Bleioxyd zusetzt, so bildet sich ein Niederschlag, welcher sich wieder auflöst. Setzt man so lange das basische Salz hinzu, bis der Niederschlag anfängt beständig zu werden, und lässt dann die Flüssigkeit erkalten, so bilden sich schon bei einer Temp. von 90° Rosetten, welche sich mit grosser Geschwindigkeit vermehren, die ganze Auflösung anfüllen und eine einzige weisse, feste Masse bilden, welche man auf das Filtrum bringt und auspresst.

Eine weniger concentrirte Auflösung giebt beim Erkalten bestimmtere Krystalle, welche wie die vorigen, einmal gebildet, nun unlöslich selbst in der kochenden Flüssigkeit sind. Es ist

Digitized by Google

diess ein sehr gutes Mittel, um ein neutrales Salz von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten.

0,521 dieses Salzes, bei 100° getrocknet, gaben 0,599 Kohlensäure und 0,072 Wasser.

0,130, gleichfalls bei 100° getrocknet, gaben 0,073 schwefelsaures Bleioxyd.

	Gefunden.	At.	Berechnet.	
Kohlenstoff	31,79	14	1070,12	31,55
Wasserstoff	1,53	8	79,92	1,47
Stickstoff		2	177,04	5,22
Sauerstoff		7	700,00	20,64
Bleioxyd	41,31	1	1394,50	41,12
			3391,58.	

Das neutrale Salz ist also zusammengesetzt aus

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Bleioxyd	41,31	1	41,12
Wasserfreie Säure	58,69	1	58,88.

Man erhält noch ein Bleisalz von derselben Zusammensetzung, wenn man den flockigen Niederschlag, den man durch das basisch-essigsaure Bleioxyd bereitet, in Essigsäure auflöst und in eine kochende Lösung von Nitrobenzinsäure tropft. Die essigsaure Lösung hält den Ueberschuss an Bleioxyd zurück und giebt beim Verdampfen weisse Rosetten, welche das neutrale Salz bilden. Es hat dieselben Eigenschaften, wie das basische Salz, es zersetzt sich aber beim Waschen und giebt $5\ (C_{14}\ H_8\ N_2\ O_7\ Pb\ O) + Pb\ O$.

Nitrobenzinsaures Kupferoxyd. Man erhält dieses Salz durch Eintropfen einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in eine heisse Lösung von Nitrobenzinsäure; beim Erkalten schlägt sich das Kupfersalz in Gestalt eines blauen Pulvers nieder.

Das an der Luft getrocknete Salz gab folgende Resultate:

0,995 verloren nichts bis zu 130°, wo zu gleicher Zeit etwas Säure sublimirt. Der ganze Verlust betrug 0,055.

0,139 gaben 0,026 Kupferoxyd.

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kupferoxyd	18,70	1	18,96
Wasser	5,53	1	4,68
Wasserfreie Säure	75,77	1	76,36.

Digitized by Google

Nitrobenzinsaures Silberoxyd. Wenn man eine neutrale Auflösung von nitrobenzinsaurem Ammoniak durch neutrales salpetersaures Silberoxyd niederschlägt, so erhält man einen flockigen Niederschlag, welcher beim Waschen durch das Filtrum geht. Man muss daher nach der Fällung das Salz auspressen. Das Salz ist etwas auflöslich in Wasser, krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen bei der Verdampfung und ist wasserfrei und an der Luft unveränderlich. Bei einer Temperatur von 120° sublimirt eine kleine Quantität der Säure, das weisse Salz wird ein wenig grau, wie das benzoësaure und zimmtsaure Silberoxyd es unter gleichen Umständen thun. Bei einer steigenden Temp. verliert das Salz immer mehr und mehr von der Nitrobenzinsäure; bis zu 250° im verschlossenen Apparat erhitzt, zersetzt es sich mit Explosion, bildet brenzliche Producte und unter diesen Nitrobenzid.

Erhitzt man das Silbersalz auf einem Platinblech, so schmilzt es, wird schwarz, giebt einen starken Geruch nach Nitrobenzid, verbrennt ohne Explosion und hinterlässt metallisches Silber.

Macht man den Versuch in einem Destillations-Apparat, indem man die Hitze mit Vorsicht steigert, so erhält man eine grosse Quantität Nitrobenzid. Das Salz schmilzt, wird schwarz und giebt, ohne etwas zu sublimiren, saures Wasser, welches Salpetersäure enthält, und ölige Streifen. In der Retorte bleibt Silberoxyd, metallisches Silber und eine schwarze Substanz, welche sich in der Salpetersäure mit rother Farbe auflöst. — Je mehr man die Flamme mässigt, desto mehr vermeidet man die kleinen Explosionen in der Masse und desto weniger brenzliche Producte erhält man mit dem Nitrobenzid.

Die ölige Materie, aus dem Recipienten getrennt und von dem sauren Wasser befreit, gewaschen mit Wasser und von Neuem über Kreide und Wasser destillirt, von dem letzteren abgegossen und durch Chlorcalcium davon befreit, stellt nun das Nitrobenzid in höchster Reinheit dar. Die Eigenschaften des Nitrobenzids, welches auf diese Weise erhalten war, sind genau dieselben, welche Herr Mitscherlich diesem Körper zuschreibt. Es giebt bei der Analyse Stickstoff, dessen Menge jedoch nicht bestimmt wurde.

0,336 gaben 0,709 Kohlensäure und 0,123 Wasser.

Digitized by Google

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Kohlenstoff	58,35	12	58,93
Wasserstoff	4,07	10	4,01
Stickstoff		2	11,37
Sauerstoff		4	25,69.

Es ist diess die Zusammensetzung, welche Hr. Mitscherlich bei dem Nitrobenzid gefunden hat.

Das Silbersalz selbst besteht aus:

	Gefunden.	At.	Berechnet.
Silberoxyd	42,04	1	42,09
Wasserfreie Säure	57,96	1	57,91.

Die Bernsteinsäure, welche man ebenfalls als unangreifbar durch kochende Salpetersäure beschreibt, wird in der That durch diese nicht verändert. Die Säure, welche lange Zeit mit concentrirter Salpetersäure gekocht worden war, gab mir dieselbe Zusammensetzung und dasselbe Atomgewicht, welche ihr zugeschrieben werden.

LXI.

Untersuchung der Mineralquelle zu Gleissen.

Von

Dr. J. FRANZ SIMON.

Gleissen bei Zilenzig besitzt mehrere eisenhaltige Quellen, von denen eine vorzugsweise schon seit längerer Zeit gegen mancherlei Leiden, in denen sich Eisenwasser wirksam zeigen, mit Erfolg gebraucht worden ist. Diese innerhalb der Umzäunung des herrschaftlichen Gartens gelegene mit Hauptquelle bezeichnete Quelle ist gut gefasst und durch einen freundlichen Ueberbau gegen das Wetter geschützt; ihre Temperatur ist 10° C. bei 22° Aussentemperatur. Das Wasser quillt ziemlich reichlich; sein spec. Gewicht wurde zu 1,0012 bestimmt. Es ist von vollkommen klarer Farbe und besitzt, frisch geschöpft und schnell bewegt, einen schwachen aber bestimmt hepatischen Geruch; ein ähnlicher, aber etwas weniger bestimmter Geruch ist im Quellhause zu bemerken. Der Geschmack des Wassers ist der schwacher Eisenwässer, der hier um so besser erkannt wird, da

ihn andere stark schmeckende Verbindungen nicht verstecken; das Perlen desselben ist nicht bedeutend; wenn es aber, frisch geschöpft, nur kurze Zeit in Ruhe gestanden hat, so bedecken sich die Wände des Gefässes mit Blasen, ohne dass sogleich eine Trübung entsteht. Erst nach längerer Zeit zeigt sich ein ocherartiger Absatz. Dieser ist im Quellbassin, zu Zeiten wo wenig geschöpft wird, ziemlich ansehnlich und sammelt sich als blasige ocherfarbige Decke an den Theilen der Bassins, wo das Wasser durch das Quellen wenig gestört wird. Auf dem Boden der Quelle zeigt sich kein Niederschlag, in geringer Menge hängt er aber in den Leitungsröhren an. In einem Trinkglase wurden solche Flocken zufällig bald nach ihrer Entstehung bemerkt und unter dem Mikroskop beobachtet, wo sie sich als Zusammenhäufung runder grösstentheils sich noch bewegender Infusorien von sehr geringem Durchmesser, etwa den dritten Theil eines Menschenblutkörperchens, zeigten.

Frisch geschöpftes Wasser röthet die Lakmustinctur. Beim Kochen, wobei es sehr wenig an seiner Klarheit verliert, geht die rothe Farbe in die blaue über. Eine geringe Menge Barytwasser, zu frisch geschöpftem Quellwasser gesetzt, ruft eine weisse Trübung hervor, die durch eine ziemlich bedeutende Menge hinzugefügten frischen Wassers wieder gänzlich verschwindet. Ein Gehalt an freier Kohlensäure ist hierdurch erwiesen. Um das Schwefelwasserstoffgas, dessen Anwesenheit, wenn auch nur in sehr geringer Menge, durch den Geruch erkannt wurde, auch durch Reagentien nachzuweisen, versetzte ich frisch geschöpftes Wasser mit Blei- und Kupfersolution, ohne irgend eine dunkle Färbung oder Fällung zu erhalten; eben so wenig wurde eine blankgescheuerte Münze, die 3 Tage hindurch an der Stelle, wo die Quelle sprudelt, aufgehängt worden war, geschwärzt.

Die qualitative Untersuchung des Wassers wurde auf die übliche Weise bewerkstelligt.

Es wurde leicht die Gegenwart von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Eisen und Kalk erkannt.

Um auf die Anwesenheit noch anderer Bestandtheile der Quelle genaue Prüfungen anstellen zu können, wurden mehrere Quart frischgeschöpften Wassers abgedampft. Es bildeten sich dabei gelbe Flocken; bei einer gewissen Concentration nahm

Digitized by Google

auch das Wasser eine gelbliche Farbe an und die Wände der Abrauchschale überzogen sich mit einem erdigen Salze. Die Reaction des so concentrirten Wassers war stark alkalisch. Der zerrieben als ein gelbes Pulver erhaltene Rückstand verbreitete, auf einem Platinblech geglüht, einen thierisch brenzlichen, etwas ammoniakalischen Geruch. In der wässrigen Lösung dieses Rückstandes wurde wieder mit Leichtigkeit Magnesia, Chlor und Schwefelsäure nachgewiesen, vergeblich aber mit Stärkmehl und Chlor auf Jod, wie mit Indigolösung und Schwefelsäure auf die Gegenwart eines salpetersauren Salzes geprüft; eben so wenig konnte Ammoniak entdeckt werden.

Um auf Natron, Kali und Lithion zu prüfen, wurde der Rest des wässrigen Auszugs zur Trockne abgedampft. Eine kleine Probe davon, auf Platindraht vor der Löthrohrflamme geprüft, liess deutlich die Gegenwart von Natron erkennen. Die Basen des trocknen Salzes wurden, wie bekannt, mit Schwefelsäure in schwefelsaure und dann durch essigsaure Baryterde in essigsaure Verbindungen umgewandelt und diese im Platintiegel heftig geglüht. Der fast zur vollkommenen Weisse verbrannte Rückstand wurde mit Wasser ausgelaugt, was sich hierbei nicht löste, in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Baryterde aus der chlorwasserstoffsauren Lösung durch Schwefelsäure entfernt. In der schwefelsauren Lösung konnte ausser Kalkerde auch noch Lithion enthalten sein. Es wurde kohlensaures Natron zugesetzt und bis zu einem geringen Rückstand eingekocht, mit Wasser versetzt und filtrirt, wobei kohlensaure Magnesia zurückblieb. Zur filtrirten Flüssigkeit setzte ich phosphorsaures Natron und etwas kohlensaures Natron und dampfte zur Trockne ein; weder beim Abdampfen noch beim Wiederauflösen gelang es mir, Spuren des Doppelsalzes von phosphorsaurem Natron-Lithion zu erkennen. Die Lösung, welche durch Auslaugen der eingeäscherten essigsauren Salze erhalten worden war, wurde mit Chlorwasserstoffsäure versetzt, bis die Kohlensäure ausgetrieben war und durch Verdampfen concentrirt. Sowohl durch Weinsteinsäure als auch durch Platinchlorid und Alkohol wurde die Gegenwart von Kali erkannt.

Die in Wasser unlöslichen Bestandtheile des Quellenrückstandes wurden in einem Platintiegel behutsam mit Salpetersäure übergossen und der Tiegel, als das Brausen aufgehört hatte,

mit einem Uhrgläschen bedeckt. Hierauf wurde das Ganze so lange erhitzt, bis ein trockner Rückstand blieb. Das Uhrglas war hierbei durchaus nicht angegriffen worden. Es wurde nun geglüht und der Inhalt des Platintiegels mit Salpetersäure digerirt, wobei die Kieselsäure zurückblieb. Die filtrirte salpetersaure Lösung wurde mit Ammoniak gefällt und in der vom Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit Kalk und Magnesia nachgewiesen. Nachdem der Kalk durch oxalsaures Ammoniak gefällt worden war, prüfte ich vergeblich mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf die Gegenwart von Mangan. Die gefällte oxalsaure Kalkerde enthielt weder Baryterde noch Strontianerde oder Mangan.

Der Niederschlag, welcher durch Ammoniak in der salpetersauren Lösung des in Wasser unlöslichen Quellenrückstandes erzeugt worden war, liess schon durch sein äusseres Ansehen erkennen, dass er der Hauptsache nach aus Eisenoxyd bestehe. Er wurde in der nöthigen Menge Chlorwasserstoffsäure gelöst und darauf mit kaustischem Kali im Ueberschuss gekocht. Die Flüssigkeit wurde von dem Niederschlage abfiltrirt, mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, worauf sich Flocken von Thonerde abschieden, die vergeblich auf Phosphorsäure geprüft wurden. Der Niederschlag wurde nun wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst, mit der nöthigen Vorsicht mit Ammoniak gesättigt und das Eisen durch bernsteinsaures Ammoniak gefällt, und in der rückständigen Lauge mit Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf Mangan ohne Erfolg geprüft. Nachdem nun das Schwefelwasserstoff-Ammoniak mittelst Chlorwasserstoffsäure zersetzt worden war, wurde filtrirt und die Flüssigkeit durch Verdampfen auf ein geringes Volumen gebracht, darauf mit kaustischem Ammoniak versetzt, wobei sich eine sehr geringe Trübung, die erst nach einigen Stunden sich senkte, bildete. Da oxalsaures Ammoniak in dieser wieder durch Chlorwasserstoffsäure geklärten Flüssigkeit Kalk nachwies, so wurde die Fällung für phosphorsauren Kalk angesehen.

Es waren somit in dem Mineralwasser ermittelt worden:

Kali,
Natron,
Kalk,

Digitized by Google

Magnesia,
Alaunerde,
Eisen,
Schwefelsäure,
Chlorwasserstoffsäure,
Kieselsäure,
Phosphorsäure.

Um über die organischen Bestandtheile der Quelle etwas Genaueres zu ermitteln, zog ich einen Theil des trockenen Quellenrückstandes mit Alkohol mehrere Male aus. Die gesammelten alkoholischen Extracte reagirten schwach alkalisch. Nachdem der Alkohol abgedampft worden war, blieb ein geringer bräunlicher Rückstand von salzigem Geschmack, der sich in Wasser vollkommen mit bräunlicher Farbe löste. Es war also ein, dem harzigen Extractivstoff ähnlicher Stoff nicht zugegen.

Das ganze Extract wurde zur Trockne gebracht und verbrannt. Was nun zurückblieb und ziemlich weiss geworden war, reagirte, in Wasser gelöst, erkenntlich alkalisch und brauste ein wenig, als es mit Salpetersäure übergossen wurde. Ich schloss aus dieser Erscheinung auf die Gegenwart eines Alkalisalzes mit organischer Säure. Ausserdem wurden durch Reagentien noch Chlor, Kalk, Spuren von Magnesia und durch das Löthrohr Natron nachgewiesen.

Eine Quantität von dem ocherartigen Präcipitat, welches bei der nöthigen Ruhe, wie ich oben bemerkte, sich auf der Oberfläche des Wassers im Quellbassin ansammelt, wurde mit verdünnter kaustischer Kalilauge anhaltend gekocht und dann die Flüsigkeit filtrirt. Diese hatte ein gelbliches Ansehen und liess bei der Sättigung mit Chlorwasserstoffsäure nur sehr wenig Flocken von Humussäure fallen; es wurde Essigsäure im Ueberschuss hinzugefügt und darauf aufgelöstes essigsaures Kupferoxyd. Es schied sich hierbei eine ziemlich grosse Menge braunen quellsatzsauren Kupferoxydes ab, und nachdem dieses von der Flüssigkeit getrennt worden war, wurde aus dieser noch durch kohlensaures Ammoniak eine geringe Menge quellsaures Kupferoxyd gefällt. Es bestehen also die organischen Beimischungen vorzugsweise aus Quellsäure, Quellsatzsäure, geringer Menge Humussäure und aller Wahrscheinlichkeit nach aus etwas extractiver Materie.

Digitized by Google

Quantitative Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der Quelle.

Im Allgemeinen habe ich mich bei der quantitativen Bestimmung der Bestandtheile der Gleissener Eisenquelle einer ganz ähnlichen Methode bedient, wie ich sie vorn bei der qualitativen Untersuchung bereits anführte. Die Menge der festen Bestandtheile, welche eine bestimmte Quantität Wasser enthält, wurde so bestimmt, dass ich in einer nicht zu schweren Porcellanschale, deren Tara genau bestimmt war, das Mineralwasser verdampfen liess, und die Bestimmung der Menge des Wassers auf die Weise anstellte, dass ich die Quantität, welche ein tarirtes und mit gläsernem Stöpsel versehenes Glas absolut füllt, genau abwog, und dann aus dieser immer wieder neu gefüllten Flasche die Abrauchschale füllte. Ich erhielt einen bei 100° C. getrockneten Rückstand, der auf das Pfund zu 16 Unzen 1,667 Gran betrug.

Es wurden auf die festen Bestandtheile 1,24 Gramme bei 100° C. getrockneter Rückstand untersucht. Beim heftigen Glühen verloren diese 0,36 Gramme, die für organische Bestandtheile und Kohlensäure gehalten werden müssen. Die zurückgebliebenen 0,88 Grm. wurden anhaltend mit Wasser ausgezogen, wodurch sie 0,194 Grm. an Gewicht verloren. Hierauf wurde der in Wasser unlösliche Theil mit kohlensaurem Ammoniak erhitzt, um die Kalkerde und Magnesia wieder mit Kohlensäure zu verbinden, und noch einmal schwach geglüht. Jetzt wog der Rückstand 0,960; es bleibt also für die organische Beimischung 0,086 Grm. Die erste Schwefelsäure-Bestimmung, welche ich aus den in Wasser löslichen Salzen machte, fand ich zu klein. Ich erhielt nämlich für die 1,24 Grm. Quellenrückstand 0,347 schwefelsaure Baryterde. Bei einer zweiten Bestimmung erhielt ich aus 0,328 trocknem, aber nicht geglühtem Quellenrückstand 0,20 schwefelsaure Baryterde und aus 32 Unzen frischem Quellwasser 0,066 schwefelsauren Baryt. Diese beiden letzteren Bestimmungen treffen sehr gut überein und entsprechen für 100 trocknen Quellenrückstand 11,271 Schwefelsäure. Die Abweichung der ersten Bestimmung habe ich dadurch zu erklären gesucht, dass durch das Glühen des Quellerrückstandes ein Theil der schwefelsauren Verbindung zu Schwefel-

Digitized by Google

metall durch die organischen Bestandtheile reducirt wird, wie es der Geruch beim Uebergiessen des in Wasser unlöslichen Theiles mit Salpetersäure deutlich ergab. Sodann konnte aber auch beim Ausziehen der in Wasser löslichen Theile des Quellenrückstandes ein Theil Gips ungelöst bleiben, wenn dieser nämlich nicht vollständig zersetzt worden war.

Nachdem die Schwefelsäure abgeschieden war, versetzte ich die rückständige Flüssigkeit in einer Flasche mit Ammoniak und stellte sie wohlverschlossen bei Seite. Nach mehrstündigem Stehen hatte sich eine unwägbare Spur weisser Flocken gesenkt, die ich für phosphorsaure Baryterde hielt.

Da ich aus den in Wasser löslichen Salzen nur noch die genaue Bestimmung der Alkalien zu machen beabsichtigte, so dampfte ich ab, verwandelte die Salze in schwefelsaure Verbindungen, schied die schwefelsaure Baryterde und verwandelte darauf die schwefelsauren Alkalien und Magnesia durch essigsauren Baryt in essigsaure Salze. Diese glühte ich, zog die entstandenen kohlensauren Alkalien mit Wasser aus und verwandelte sie in Chlormetalle, deren Gewicht ich nach dem Glühen mit 0,076 bestimmte. Mit Platinchlorid fällte ich das Kaliumplatinchlorid, welches nach dem nöthigen Auswaschen mit Alkohol und vorsichtigem Trocknen 0,074 wog. Es berechnet sich hieraus für 100 trocknen Quellenrückstand 2,33 Natron und 1,15 Kali.

Um das Chlor zu bestimmen und zugleich die Vertheilung desselben kennen zu lernen, wurden 0,85 Grm. trockner Quellenrückstand mit Alkohol so lange extrahirt, als dieser noch etwas aufnahm. Die spirituöse Flüssigkeit wurde verdampft und geglüht; ich erhielt einen Rückstand, der 0,025 wog. Beim Auflösen in Wasser reagirte er alkalisch und brauste ein wenig, mit Salpetersäure übergossen. Es wurde das Chlor durch salpetersaures Silber gefällt und 0,044 Chlorsilber erhalten. Nachdem der geringe Ueberschuss von Silber durch Schwefelwasserstoffgas entfernt worden war, wurde mit oxalsaurem Ammoniak ein Niederschlag hervorgebracht, der nach dem Aussüssen und Glühen, Anfeuchten mit kohlensaurem Ammoniak und nochmaligem Erhitzen 0,008 kohlensauren Kalk gab. Die rückständige Flüssigkeit wurde eingedampft, mit Schwefelsäure übergossen und geglüht. Sie gab 0,020 schwefelsaures Natron,

dem Spuren von Magnesia beigemischt waren. Kali konnte ich darin nicht nachweisen. Wenn man sich das Chlor an Calcium gebunden denkt, und das übrigbleibende an Natrium, sō erhält man für 100 Quellenrückstand 1,04 Chlorcalcium, 1,02 Chlornatrium, 0,51 Natron an organische Säure gebunden und Spuren von Chlormagnesium.

Zur Bestimmung der übrigen Bestandtheile wurde von Neuem 1 Grm. trockner Quellenrückstand genommen. Er wurde mit Salpetersäure behandelt, zur Trockne eingedampft, wiederum mit Salpetersäure übergossen, wobei ein grauer Rückstand blieb, der geglüht 0,082 Kieselsäure gab, die vollkommen weiss war und sich bei der Prüfung mit dem Löthrohr als frei von fremden Beimischungen zeigte. Zu der salpetersauren Lösung wurde noch etwas Chlorwasserstoffsäure gesetzt und in einer verstöpselten Flasche das Eisen und die Thonerde mit Ammoniak gefällt. Nachdem sich der Niederschlag gesetzt hatte, wurde er schnell in einem mit aufgeschliffner Glasplatte bedeckten Trichter filtrirt und ausgesüsst. Eisenoxyd und Thonerde wurden auf die übliche Weise mit kaustischem Kali getrennt. Das Eisenoxyd löste ich in Chlorwasserstoffsäure, sättigte vorsichtig mit Ammoniak und fällte mit bernsteinsaurem Ammoniak. Schwefelwasserstoff-Ammoniak fällte aus der abfiltrirten Flüssigkeit kein Mangan. Das Schwefelwasserstoff-Ammoniak wurde durch Chlorwasserstoffsäure zerstört, die filtrirte Flüssigkeit durch Verdampfen concentrirt und in derselben durch Ammoniak ein sehr geringer Niederschlag hervorgebracht, der dem Gewichte nach nicht bestimmt werden konnte. Da, nachdem er wieder in wenig Säure gelöst, die Reaction auf Kalk erhalten wurde, so nahm ich ihn für phosphorsauren Kalk. Das bernsteinsaure Eisen gab geglüht 0,029 Eisenoxyd. Auch aus dem unauflöslichen Theil der früher erwähnten 1,24 Grm. Quellenrückstand war das Eisenoxyd bestimmt worden und zwar mit 0,035. Diese Werthe stimmen sehr wohl überein. Es berechnet sich daraus für 100 Quellenrückstand 2,558 Eisenoxydul. Die Alaunerde wurde aus ihrer Lösung in kaustisches Kali, nachdem mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt worden war, mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Sie wog nach dem Glühen 0,010, was für 100 Quellenrückstand 1,00 ergiebt. Aus der vom Eisenoxyd und der Thonerde getrennten Flüssigkeit wurde

Digitized by Google

die Kalkerde mit oxalsaurem Ammoniak gefällt. Die oxalsaure Kalkerde gab, nachdem sie geglüht, mit kohlensaurem Ammoniak befeuchtet und wieder stark erhitzt worden war, 0,488 kohlensauren Kalk, welches in 100 Quellenrückstand 27,481 Kalk entspricht. Aus der vom oxalsauren Kalk abfiltrirten Flüssigkeit fällte Schwefelwasserstoff-Ammoniak kein Mangan. Durch Chlorwasserstoffsäure wurde das Schwefelwasserstoff-Ammoniak zerstört, die Flüssigkeit bis zu einem geringen Rückstand eingeengt und die Magnesia durch kohlensaures Natron gefällt, zur Trockne abgeraucht, mässig erhitzt, wonach die kohlensaure Magnesia beim Auflösen in Wasser zurückblieb. Diese wurde in schwefelsaure Magnesia verwandelt und gab 0,219 dem Gewichte nach, was in 100 Quellenrückstand 7,449 Magnesia entspricht.

Um die Kohlensäure, welche sich in dem Mineralwasser befindet, zu bestimmen, wurde eine Flasche, deren Inhalt genau bekannt war, bis zu einem bestimmten Puncte unter dem Niveau des Bassins mit dem Wasser gefüllt, hierauf mit Chlorbaryum und Ammoniak versetzt und wohl verkorkt hingestellt. Nachdem sich der entstandene Niederschlag vollkommen gesetzt hatte, wurde die darüber stehende Flüssigkeit abgehoben und der Niederschlag einigemal mit kochendem destillirtem Wasser gewaschen und darauf in einem Trichter mit aufgeschliffener Glasplatte filtrirt und vollständig ausgesüsst.

Aus 27 Unzen 1½ Drachme Mineralwasser wurden 0,773 Grm. geglühten Niederschlags erhalten. Zieht man hiervon die dem Wasser entsprechende Schwefelsäure mit 0,026 schwefelsaurem Baryt, und die geglühten in Wasser unlöslichen Theile des Quellenrückstandes für dieselbe Menge Wasser mit 0,096 ab, so bleiben 0,651 kohlensaurer Baryt oder 0,1459 Kohlensäure oder für 100 Quellenrückstand 83,37 Kohlensäure.

Bei der Verbindung dieser gefundenen einzelnen Bestandtheile der Quelle verfuhr ich so, das ich das Kali mit Schwefelsäure verband, eben so das Natron, welches nicht als Natrium mit dem Chlor vereinigt ist und die Alaunerde und den noch übrigbleibenden Theil dieser Säure, als mit Kalkerde und Magnesia vereinigt, betrachtete. Das Eisen, die noch übrig gebliebenen Quantitäten Kalkerde und Magnesia, wurden als einfache Carbonate mit Kohlensäure verbunden, worauf dann noch so viel Kohlensäure

Digitized by Google

im Wasser enthalten sein muss, dass die einfachen Carbonate darin gelöst sein können.

Nach diesen angegebenen Verhältnissen der einzelnen Bestandtheile des trocknen Quellenrückstandes findet man, dass in 1 Civil-Pfunde des Gleissner Mineralwassers enthalten sind:

Schwefelsaures	Kali	0,03575	Gran
—	Natron	0,04857	—
Schwefelsaurer	Kalk	0,11987	—
Schwefelsaure	Magnesia	0,05312	—
—	Thonerde	0,05569	—
Kohlensaure	Magnesia	0,21962	—
Kohlensaurer	Kalk	0,71314	—
Kohlensaures	Eisenoxydul	0,06948	—
Chlornatrium		0,01700	—
Chlorcalcium		0,01733	—
Chlormagnesium		Spuren.	
Phosphorsaure	Kalkerde	Spuren.	
Quellsatzsaures und quellsaures	Natron	0,12402	—
Kieselsäure		0,13711	—
Verlust		0,05630	—
	Zusammen	1,66700	—
Freie Kohlensäure		1,6139	C. Zoll.

Da ich Mangan sowohl in dem Mineralschlamm als auch in der Alaunrohlauge gefunden habe, so ist zu vermuthen, dass es auch in der Mineralquelle vorhanden sei, aber ohne Zweifel in so geringer Menge, dass es durch Reagentien nicht nachgewiesen werden kann. Nach dem Ergebniss dieser Untersuchung kann man die Gleissner Mineralquelle zu den erdig-salinischen Eisenwässern, welche, wenn auch nicht reich an festen Bestandtheilen, bei dem Zurücktreten anderer salinischer Verbindungen um so reiner die Wirkung des kohlensauren Eisenoxyduls entwickelt. Die früheren Untersuchungen von John weichen von dieser Analyse ab. John fand in der Eisenquelle 1,438 Grm. fester Bestandtheile, in der Alaunquelle 1,653, in ersterer 0,096, in der zweiten 0,076 Eisenoxydul, aber keine Thonerde. Noch eine andere auch erst kürzlich angestellte Analyse weicht von der meinigen durch einen bemerkenswerth

grössern Gehalt an kohlensaurem Eisenoxydul ab, da sie 0,468 Grm. im Civilpfunde angiebt; es dürfte daher wohl nicht unwahrscheinlich sein, dass die Quelle in ihrem Gehalte variabel sei.

LXII.

Untersuchung des Badeschlammes zu Gleissen und einer Alaunrohlauge.

Von

Dr. J. F. SIMON.

Der Bade- oder Mineralschlamm zu Gleissen, eine junge Braunkohle, deckt in verschiedener Mächtigkeit ein bedeutendes Braunkohlenlager älterer Bildung, welches, weit verbreitet in der Mark Brandenburg, hier besonders durch seine Ergiebigkeit und durch die Güte der Kohlen zum Abbau sich eignet und zu mehreren Zwecken ausgebeutet wird. An den meisten Stellen, wo sich der Mineralschlamm vorfindet, ruht er unmittelbar unter der Humusdecke des Bodens und ist von den Wurzeln der darauf wachsenden Vegetabilien durchzogen. Bemerkenswerth und für die Bildung dieser jungen Braunkohle von Interesse ist eine bald ½ bald 1 Zoll starke Kohlenader, welche, wie es scheint, parallel mit dem Lager geschichtet ist.

Die sich hier bisweilen noch in grösseren Stücken vorfindende Kohle ist sehr in ihrem Aeusseren mit der im Feuer gebildeten übereinstimmend, dass man nicht umhin kann, sie als durch einen wahren Verbrennungsprocess entstanden anzusehen.

Der Badeschlamm stellt, wenn er frisch ausgegraben wird, eine lose schwarze, feuchte, etwas bildsame feine Masse dar, die beim Druck und Strich sich fettig anfühlt und starken Fettglanz zeigt. Weder Geruch noch Geschmack sind ausgezeichnet. Im Allgemeinen ist er frei von fremden Beimengungen, doch finden sich bisweilen Stückchen halbverkohlten Holzes, Gypskrystalle, Wurzelfasern und Kohlenstückchen eingemischt, welche durch Sieben des Schlammes vor dessen medicinischer Anwendung daraus entfernt werden. Wie alle poröse Körper absorbirt er begierig eine grosse Menge atmosphärischer Luft, wenn

er auch nur kurze Zeit nach dem Ausgraben an derselben gelegen hat, und man beobachtet an solchem Schlamm beim Vermischen mit Wasser ein ziemlich lebhaftes Effervesiren, von der atmosphärischen Luft herrührend, die vom Wasser verdrängt wird.

Frisch gegrabener Schlamm verliert beim Austrocknen $^2/_3$ jenes Gewichts an Wasser oder genauer 64,5 p. C. Beim Erwärmen stösst er einen aromatischen an Bernstein und Steinöl erinnernden Geruch aus, der sich beim stärkeren Erhitzen vermehrt, wobei sich vor dem Entzünden zugleich der Geruch von erhitztem Fett entwickelt. Acht Gramme trockner Mineralschlamm hinterlassen 1,11 Grm. gelbrother bis orangerother Asche, oder nahe an 14 Procent.

Bei der Untersuchung dieser Asche habe ich ähnliche Wege eingeschlagen, wie beim Untersuchen der Eisenquelle, ich werde daher auf das Detail der Methode nicht zurückkommen. Wenn man aus den gefundenen Werthen der Analyse die Bestandtheile so verbindet, wie sie aller Wahrscheinlichkeit nach sich im Schlamm verbunden befinden, so enthalten 100 Theile der Asche:

Eisenoxyd	49,10
Kieselsäure (etwas eisenhaltig)	14,17
Alaunerde	12,20
Schwefelsauren Kalk	10,58
Chlorcalcium	1,29
Phosphorsaure Kalkerde	2,91
Schwefelsaure Magnesia	0,69
Chlormagnesium	Spuren
Magnesia	1,11
Chlornatrium	1,71
Schwefelsaures Kali	2,67
Manganoxyd	0,10.

Es wurde hierauf zur Untersuchung der brennbaren Bestandtheile geschritten. 12,18 vollkommen trockner Schlamm wurden mit Aether ausgezogen und diese Extraction so lange fortgesetzt, als der Aether noch lösliche Theile aufnahm. Zu den schwach gelb gefärbten ätherischen Tincturen wurde etwas Alkohol gesetzt und darauf der Aether abgezogen. Der gelbe Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einer wachsartigen Masse, die sich aus dem Alkohol abgeschieden hatte, jedoch sich leicht

wieder beim Erwärmen löste. So flüssig gemacht, wurde die Masse in eine grosse Menge Alkohol von 0,833 geschüttet, woraus sich nach einiger Zeit eine grosse Menge fast weisser Flocken abschieden, die auf ein Filtrum gesammelt und mit kaltem Alkohol gewaschen wurden. Aus der filtrirten Flüssigkeit schied sich nach längerer Zeit noch ein Theil der weissen Substanz ab; sie musste also in kaltem Alkohol etwas löslich sein.

Der mit Aether ausgezogene Schlamm wurde nun mit Alkohol von 0,833 ausgekocht, so lange derselbe sich noch färbte. Die alkoholischen Flüssigkeiten wurden mit den alkoholischen Waschflüssigkeiten von oben gemischt, der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mehrere Male mit kochendem Wasser behandelt, in welchem er wie Harz zusammenschmolz. Das filtrirte Wasser wurde verdampft, um die durch Alkohol ausgezogenen Salze zu erhalten. Es wurden auf diese Weise aus 12,18 Grm. trocknen Schlammes 0,73 Grm. der durch Aether ausgezogenen Materie und 0,60 Grm. Harz erhalten; also vom ersteren 6 Procent und vom letzteren 5 Procent.

Um diese Stoffe genauer untersuchen zu können, wurde eine grosse Menge Schlamm durch Aether und Alkohol extrahirt. Die Trennung beider Substanzen ist schwer; ich begründete sie darauf, dass die durch Aether ausgezogene sich in heissem Alkohol leicht, wenig aber in kaltem löst. Indessen glaube ich nicht, dass eine absolute Scheidung dadurch erzielt worden ist, vielmehr möchte eine jede der geschiedenen Substanzen, wenn auch nur geringe Quantitäten der anderen zurückhalten. Denn da eine geringe Menge der durch Aether gelösten Substanz hinreichend ist, eine ziemlich bedeutende Menge Alkohol, in dem sie in der Hitze gelöst wurde, beim Erkalten so zu verdicken, dass eine Filtration nur schwierig ist, da sie ferner in Alkohol nicht unlöslich, da endlich das Harz auch etwas im Aether löslich ist, so leuchtet ein, dass durch die bemerkte Scheidung eine absolute Trennung nicht wohl erzielt werden kann.

Die in Aether lösliche Materie.

Sie ist weiss, pulvrig, zwischen den Fingern zerreibbar, schmilzt bei 60° R. und gesteht nach dem Erkalten zu einer

wachsartigen Masse. Bei stärkerer Hitze wird sie etwas schwarz, entzündet sich und brennt mit hellleuchtender weisser Flamme, indem sie einen wenig bituminösen mehr fettartigen Geruch ausstösst. Sie löst sich leicht in Aether und in heissem Alkohol, aus welcher letzteren Lösung sie sich beim Erkalten wieder abscheidet, wobei die Flüssigkeit gesteht; in Wasser löst sie sich nicht. In kaustischem Kali ist sie nicht löslich; es hält jedoch das kaustische Kali eine geringe Menge einer Substanz zurück, die ich für Harz halte. In verschlossenen Gefässen erhitzt, schwärzt sie sich etwas und destillirt über, wobei sich etwas bituminös riechende sauer reagirende Dämpfe bilden. In concentrirter Schwefelsäure wird sie in der Hitze gelöst; beim Vermischen mit Wasser fällt eine schwarze flockige Materie nieder. In fetten Oelen löst sie sich in der Wärme. Den beschriebenen Eigenschaften nach sehe ich die Materie für eine Art Bergtalg an.

Die in Alkohol lösliche Materie.

Wird diese Substanz mit Wasser ausgekocht, so theilt sie demselben einen sehr bitteren Stoff mit, der durch seinen Geschmack an den wässrigen Auszug des Pechs erinnert. Sie schmilzt erst bei 90° R. und stösst dann, noch mehr jedoch beim Entzünden, einen dem brennenden Bernstein ähnlichen zugleich aber auch an *Asa foetida* erinnernden Dampf aus. Von Schwefelsäure wird sie aufgelöst, jedoch nicht von fetten Oelen. In kaustischem Kali löst sie sich leicht beim Erhitzen; die mit Salpetersäure genau gesättigte Lösung besitzt den eigenthümlichen Harzgeruch der Substanz, der zugleich etwa Terpentinartiges hat. In dieser filtrirten Flüssigkeit bringt Eisenchlorid einen geringen rothbraunen Niederschlag hervor, der sich ganz wie bernsteinsaures Eisenoxyd verhält. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieses Harz mit dem Bernstein gleichen Ursprung hat und in dem Entmischungsprocess verändert worden ist.

Um die anderen organischen Bestandtheile so genau als möglich zu bestimmen, wurde 1 Grm. Schlamm so lange mit einer verdünnten Kalilauge behandelt, als diese sich noch färbte. In der tief dunkelbraunen Lösung brachte Essigsäure keinen Niederschlag hervor, wohl aber Chlorwasserstoffsäure. Es wurde nun von dieser Säure vorsichtig so lange zugesetzt, bis sich

Digitized by Google

keine Flocken mehr abschieden, und filtrirt. Die durchlaufende Flüssigkeit war hellbraun; sie gab mit essigsaurem Kupferoxyd einen bräunlichen, in Flocken sich absondernden Niederschlag von quellsatzsaurem Kupferoxyd; in der von diesem abfiltrirten Flüssigkeit brachte kohlensaures Ammoniak einen grünlichen Niederschlag von quellsaurem Kupferoxyd hervor. Es wurden auf diese Weise aus 1 Grm. Schlamm erhalten: Humussäure 0,72, quellsaures Kupferoxyd 0,042 quellsatzsaures Kupferoxyd 0,073. Die Humussäure wurde eingeäschert und hinterliess 0,15 einer braunen sehr eisenreichen Asche.

Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Medicin ist die Untersuchung derjenigen Bestandtheile des Schlamms, die sich im Wasser lösen. Nachdem durch einige Versuche diese der Quantität nach mit 2 p.C. vom trocknen Schlamm bestimmt worden war, wurde eine grössere Menge Schlamm mit heissem Wasser behandelt. Die so erhaltene filtrirte Flüssigkeit besass die Farbe des Malagaweins, reagirte etwas sauer, hatte einen schwach bittern Geschmack. Beim Abdampfen blieb ein braunes sehr bitter schmeckendes Harz zurück, das sich nicht wieder vollständig in Wasser löste. In der Lösung zeigten Reagentien die Gegenwart der Quellsäuren an. Beim Verbrennen des trocknen Rückstandes entwickelte sich deutlich und zwar so stark Ammoniakgas, dass ein feuchtes geröthetes Lakmuspapier, über den Tiegel gehalten, schnell gebläut wurde. Die Asche zeigte durch ihre Farbe die Gegenwart einer bedeutenden Menge Eisenoxyd. Ihre Zusammensetzung fand ich folgendermaassen. 1 Grm. bestand aus:

Chlorcalcium	0,082
Chlornatrium	0,080
Schwefelsaurer Kalk	0,425
Schwefelsaures Kali	0,101
Kalk	0,080
Magnesia	0,027
Eisenoxyd	0,120
Alaunerde	0,030.

Da ich fand, dass im Mittel 1 Grm. durch Wasser aus dem Schlamm gezogenes Extract 0,27 Asche gaben, so müssen die 0,73 Grm. verbrannter Materien theils als Quellsäuren mit

Digitized by Google

dem Eisen und den andern Basen verbunden, theils als Pflanzenextract betrachtet werden.

Da der Schlamm beim Verbrennen einen zwar geringen, aber erkenntlichen Geruch nach schwefliger Säure ausstösst, so suchte ich den Gehalt an Schwefelkies zu ermitteln. 1 Grm. trockner Schlamm wurde anhaltend mit Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, bis diese nichts mehr löste, und der Rückstand so lange gewaschen, bis in dem durchgelaufenen Wasser ein Barytsalz keine Schwefelsäure mehr nachwies. Der Rückstand wurde hierauf mit rauchender Salpetersäure behandelt, zur Trockne abgeraucht, geglüht und dieses einige Male wiederholt. Es wurde hierauf nicht vollständig gesättigt, filtrirt und Chlorbaryum zugesetzt. Es wurde auf diese Weise 0,007 schwefelsaurer Baryt erhalten, aus welchem sich für 1 Grm. trocknen Schlamm 0,005 Schwefeleisen berechnen.

Stelle ich sämmtliche Resultate meiner Untersuchung zusammen, so enthält der feuchte Mineralschlamm, wie er zum Baden verwendet wird,

	in 1000 Th.	in 7680 Gran oder 1 Civilpfund nach Granen.
Humusssäure, Quellsäure und Quellsatzsäure	255,70	1963,7
Bergtalg	21,30	163,5
Harz	17,75	136,3
Eisenoxyd	23,31	179,0
Kieselsäure	7,04	54,1
Alaunerde	6,01	46,1
Schwefelsauren Kalk	5,10	38,4
Chlorcalcium	0,64	4,9
Phosphorsauren Kalk	1,09	8,4
Schwefels. Magnesia	0,34	2,6
Chlormagnesium	Spur	Spur
Magnesia	0,50	3,8
Chlornatrium	0,84	6,4
Schwefelsaures Kali	1,32	10,1
Manganoxyd	0,05	0,4
Schwefeleisen	1,77	12,0
An Quellsäure u. Quellsatzsäure gebunden:		

Digitized by Google

	in 100 Th.	in 7680 Gran oder 1 Civilpfund nach Granen.
Eisenoxyd	0,23	1,8
Kalk	0,15	1,1
Magnesia	0,05	0,4
Alaunerde	0,05	0,4
Wasser	645,00	4953,6.

Die Quantitäten von Substanzen, welche durch Wasser aus dem Schlamm extrahirt werden und zwar bei einer Behandlung, ähnlich der, welcher der Schlamm unterworfen wird, wenn man ihn zum Bade vorrichtet, repräsentiren keineswegs die absoluten Quantitäten von in Wasser löslichen Stoffen. Berechnet man aus den obigen Daten diese Stoffe für ein Pfund feuchten Mineralschlamm, so löst das heisse Wasser daraus auf:

Chlorcalcium	1,2 Gran.
Chlornatrium	1,7 —
Schwefelsauren Kalk	6,2 —
Schwefelsaures Kali	1,5 —
Eisenoxyd	1,8 —
Kalk	1,1 —
Magnesia	0,4 —
Alaunerde	0,14 —
Quellsäure, Quellsatzsäure und extractive Materie	39,7 —

Von der äusserst kräftigen und energischen Wirkung dieses Schlamms kann man sich aber erst dann einen richtigen Begriff machen, wenn man die Menge wirksamer Stoffe, die bei einem Bade auf den Körper zur Einwirkung gelangen können, betrachtet. Zu einem Schlammbade werden in runder Zahl 800 Pfd. feuchter Mineralschlamm verwendet; in diesem befinden sich zwar im in Wasser unlöslichen, aber doch resorptionsfähigen Zustande

205 Pfd. Humussäure,
17 Pfd. Bergtalg,
14 Pfd. Harz,
18 Pfd. Eisenoxyd.

Im aufgelösten Zustande aber befinden sich darin:

Chlorcalcium	2 Unzen,
Chlornatrium	3 Unzen,
Schwefelsaurer Kalk	10½ Unzen,

Schwefelsaures Kali	$2\frac{1}{2}$ Unzen,
Eisenoxyd, einer quellsauren Verbindung entsprechend,	3 Unzen,
Kalk	$1\frac{1}{10}$ Unzen,
Magnesia	$\frac{3}{8}$ Unzen,
Alaunerde	$\frac{3}{8}$ Unzen
eben so gebunden.	
Quellsäure, Quellsatzsäure und extractive Materie gegen	4 Pfd.

Indessen kommt von allen diesen Stoffen immer nur eine gewisse Quantität zur Wirkung; denn es kommt der Badende im Schlammbade schwerlich mit allen Partikeln des Schlammes in directe Berührung und es wird auch zur Darstellung des Schlammbades nicht eine so grosse Menge Wasser genommen, als ich zur Extraction anwendete, aber bei alle dem müssen diese Bäder noch immer zu den kräftigsten gezählt werden. Durch Laugen des Schlammes und Zusatz dieser Lauge zu Wasserbädern würde man für solche Personen, bei denen diese Schlammbäder contraindicirt sind, sehr zweckmässige und gewiss empfehlenswerthe Surrogate herstellen können.

Zusammensetzung einer Alaunrohlauge.

Es muss von grossem Interesse für die Alaunfabrication sein, die genaue quantitative Zusammensetzung der Rohlaugen, wie auch der Mutterlaugen, welche bei der Fabrication erhalten werden, kennen zu lernen. Ich führe hier die Zusammensetzung einer Alaunrohlauge mit an, wie sie in Gleissen verarbeitet wird. Die Bestimmung der freien Säuren wurde dadurch gewonnen, dass man die schwefelsauren Verbindungen durch Alkohol fällte. Bei der nöthigen Vorsicht erhält man eine Lösung der Chlorverbindungen und der etwaigen freien Chlorwasserstoffsäure in Alkohol, was von Schwefelsäure zugegen ist, kann nur als freie Schwefelsäure aufgenommen werden sein. Aus dieser Untersuchung erhellt, dass die stark saure Reaction der Gegenwart freier Schwefelsäure nicht allein zuzuschreiben, sondern dass auch freie Chlorwasserstoffsäure zugegen ist, die zumeist durch Zersetzung von den im Wasser ge-

Chlorverbindungen gebildet werden mag, da die Alaunerze sehr arm an Chlorverbindungen sind.

Das specifische Gew. der Rohlauge war 1,3054; es entspricht diesem der Gehalt an festen Bestandtheilen, der in 1000 auf 297 bestimmt wurde.

100 Theile Rohlauge enthielten:

Schwefelsaure	Thonerde	11,085
Schwefelsaures	Eisenoxydul	9,773
—	Natron	2,035
Schwefelsaure	Magnesia	1,754
Schwefelsaures	Mangan	0,174
—	Kali	0,095
Schwefelsauren	Kalk	0,120
Eisenchlorid		1,872
Chloraluminium		0,419
Chlormagnesium		0,334
Freie Schwefelsäure		0,563
Freie Chlorwasserstoffsäure		1,454.

LXIII.

Ueber die mannigfachen Hindernisse, welche bei Anwendung des Phosphors als eudiometrisches Mittel zu beachten sind.

Von

Dr. VOGEL jun.,

Assistenten im chem. Laborator. der K. Akademie der Wissensch. zu München.

Vorgelesen in der Sitzung der mathemat. physikal. Classe der K. Akademie der Wissensch., den 8. Febr. 1840. *)

Es ist eine allgemein anerkannte Thatsache, dass Phosphor

*) Die mathematisch physikalische Classe wird ersucht, diese erste Arbeit meines ältesten Sohnes mit freundlicher Nachsicht aufzunehmen, eine Bitte, welche ich auch an die verehrlichen Leser dieses Journals zu stellen, mir die Erlaubniss nehme.

A. Vogel,

Ord. Mitglied der K. Akademie der Wissenschaften und Secretair der mathemat. physikal. Classe.

Digitized by Google

bei der gewöhnlichen Temperatur in reinem Chlorgas schmilzt, sich dann von selbst entzündet und mit einer schwach leuchtenden weissen Flamme brennt, woraus Phosphor-Chlorür oder -Chlorid entsteht.

Hr. Th. Graham, Professor an der Universität zu London, beobachtete zuerst, dass in einer Luft, der eine geringe Quantität Chlorgas zugesetzt war, die Eigenschaft des Phosphors, im Dunkeln zu leuchten, verloren ging. Durch diese Erscheinung aufmerksam gemacht, untersuchte er die Einwirkung einiger anderen Gasarten auf den Phosphor und erhielt mehrere interessante Resultate. Er fand nämlich, dass in einer Luft, der eine geringe Menge von ölbildendem Gas, Aetherdampf, Schwefelwasserstoffgas oder Terpentinöldampf beigemengt war, das Leuchten des Phosphors vermindert oder ganz aufgehoben wurde.

Ich nahm mir vor, einige dieser Versuche von Graham*) zu wiederholen und den Gegenstand noch weiter zu verfolgen.

Um die Quantität des Chlorgases, welche nothwendig ist, das Leuchten des Phosphors in der atmosphärischen Luft zu hindern, bestimmen zu können, brachte ich ein Stück Phosphor, an der Spitze eines Glasrohrs befestigt, in eine graduirte, durch Wasser gesperrte Glocke, welche 25 Cubikzoll Luft enthielt. Als der Phosphor in dieser Luft bei einer Temperatur von + 12,5° C. ruhig leuchtete, fügte ich 3,5 Cubikzoll Chlorgas hinzu, wodurch das Leuchten im Dunkeln nach einer Minute gänzlich aufhörte. Nachdem aber 1,5 Cubikzoll Chlorgas durch das Wasser wieder aufgelöst war und folglich nur noch 2 Cubikzoll Chlorgas mit der Luft vermengt blieben, fing der Phosphor allmählig wieder an, im Dunkeln zu leuchten. Es ergiebt sich hieraus, dass 100 Volumina Luft durch einen Zusatz von 8 Raumtheilen Chlorgas die Eigenschaft verlieren, den Phosphor in's Leuchten zu bringen.

Wird zu einer Luft der 5te oder auch nur der 6te Theil ihres Volumens Chlorgas gesetzt, und dann in das Gemenge ein Stück trockner Phosphor in einem runden eisernen Löffel gebracht, so fängt er bei einer Temperatur von + 8° C. nach 2—3 Minuten an zu schmelzen, und wenn er vollkommen

*) S. Poggendorff Annalen der Physik, B. 17. pag. 375.

Digitized by Google

geschmolzen ist, so entzündet er sich in diesem Gemenge von selbst und brennt, nun nicht mehr, wie im reinen Chlorgas, mit weisser, schwacher, sondern mit sehr lebhafter, stark leuchtender Flamme, wobei sich ausser dem Phosphor-Chlorid auch rothes Phosphoroxyd nebst Phosphorsäure bilden.

Der Analogie nach zu schliessen, hätte man vermuthen sollen, dass das Brom eine dem Chlor ähnliche Wirkung auf den Phosphor ausüben werde. Diese Vermuthung bestätigte sich jedoch nicht durch den Versuch. In einer Flasche mit Luft, welche Bromdämpfe enthält, leuchtet der Phosphor bei + 10° C. zwar schwächer als in reiner Luft, hört aber doch nicht ganz auf, darin zu leuchten. Wird die Temperatur bis zu + 18° C. erhöht, so schmilzt der Phosphor, ohne sich indessen zu entzünden.

Einfluss des Schwefelkohlenstoffs auf das Leuchten des Phosphors *).

Wenn ein Stück Phosphor in einer angefeuchteten, durch Wasser oder Quecksilber gesperrten Glocke, welche 25 Cubikzoll Luft enthält, mit weissen Dämpfen umgeben ist und im Dunkeln leuchtet, so bedarf es nur eines Tropfens von Schwefelkohlenstoff, in einem offenen Gläschen unter die Glocke gebracht, um das Leuchten des Phosphors augenblicklich aufzuheben. Während eines Zeitraumes von vier Tagen wurde auch nicht das geringste Leuchten wieder wahrnehmbar.

Wird das aus der mit Schwefelkohlenstoffdampf geschwängerten Luft zurückgenommene Stück Phosphor, ohne es abzuwaschen, in verschiedene andere Glocken mit frischer Luft gebracht, so fängt der Phosphor nicht wieder an zu leuchten. Es konnte ein solcher mit Schwefelkohlenstoffdampf durchdrungener Phosphor mehrere Tage in Berührung mit Luft bleiben, ohne dass er wieder anfing, weisse Dämpfe auszustossen, und im Dunkeln zu leuchten. Nur nach dem Abwaschen mit Wasser und Abtrocknen desselben vermittelst Filtrirpapier erhielt er wieder die Eigenschaft, in frischer Luft unter Lichterscheinung langsam zu verbrennen.

*) Es ist zu bemerken, dass alle hier aufzuführenden Versuche bei einer Temperatur von + 8—10° C. angestellt wurden.

Digitized by Google

Ein Minimum von Schwefelkohlenstoff ist schon hinreichend, die bezeichnete Wirkung hervorzubringen; denn, wenn man einen Tropfen davon auf Papier ausbreitet und einen davon abgeschnittenen Streifen schnell unter die Glocke bringt, in welcher der Phosphor leuchtet, so wird das Leuchten desselben dadurch vollkommen aufgehoben.

Der Einfluss des Schwefelkohlenstoffes auf das Leuchten des Phosphors ist so gross, dass man sogar die Temperatur bis zum Schmelzpunct des Phosphors = 35,8° C. und noch darüber erheben kann, ohne die mindeste Lichterscheinung wahrzunehmen. Der Phosphor läuft an den Wänden des Glases herab, ohne weder weisse Dämpfe auszustossen, noch im Dunkeln zu leuchten.

Diesem Resultate zufolge darf man wohl annehmen, dass von allen Substanzen der Schwefelkohlenstoff am geeignetsten dazu sei, dem Leuchten des Phosphors Schranken zu setzen.

Wenn mit einer Auflösung von zwei Theilen Phosphor in einem Theil Schwefelkohlenstoff ein Stück Filtrirpapier benetzt und dasselbe in's Dunkle gelegt wird, so fängt das Leuchten des benetzten Papieres erst nach einigen Minuten an und zwar dann, wenn der Schwefelkohlenstoff gänzlich verflüchtigt ist. Hiervon ist der Grund darin zu suchen, dass beim Entweichen dieser Flüssigkeit eine sehr tiefe Temperatur hervorgebracht wird, bei welcher der Phosphor nicht leuchtet, und ausserdem setzt der Schwefelkohlenstoff selbst dem Leuchten des Phosphors, wie wir schon gesehen haben, ein mächtiges Hinderniss entgegen. Nun geht aber die Phosphorescenz an und nimmt allmählig zu, bis eine Entzündung mit lebhafter Flamme ausbricht. Auch leuchtet ein mit der erwähnten Flüssigkeit bestrichenes blaues Lakmuspapier nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit. So wie aber das Leuchten anfängt, wird das Papier roth, was zunimmt, bis das Verbrennen mit lebhafter Flamme erfolgt.

Einfluss des Kreosot und Eupion auf das Leuchten des Phosphors.

Wird Phosphor mit Kreosot übergossen und lässt man die gut verschlossene Flasche an einem dunkeln Orte stehen, ohne die Temperatur zu erhöhen, so befindet sich nach 24 Stunden

Digitized by Google

schon so viel Phosphor in dem Kreosot aufgelöst, dass in demselben durch salpetersaures Silber ein schwarzer Niederschlag hervorgebracht wird und ein damit bestrichener Streifen Papier im Dunkeln bedeutend leuchtet. Das farblose Kreosot, in welchem einige Stücke Phosphor liegen, nimmt aber nach Verlauf von einigen Wochen beim Zutritt der Luft eine schwarzbraune Farbe an und wird allmählig dickflüssig. In diesem Zustande röthet es stark das Lakmuspapier und enthält eine freie Säure des Phosphors.

Als in eine Flasche von 50 Cubikzoll Luftgehalt, in welcher an der Spitze einer Glasröhre ein Stück Phosphor leuchtete, ein in Kreosot getauchter Papierstreifen gebracht wurde, ohne den Phosphor damit zu berühren, hörte der Phosphor sogleich auf, weisse Dämpfe auszustossen. Was hingegen das Leuchten anlangt, so war in den ersten Minuten keine Veränderung zu bemerken. Erst nach ungefähr 20 Minuten war ein bedeutendes Abnehmen desselben nicht mehr zu verkennen; das Leuchten verwandelte sich nach und nach in ein schwaches Glänzen, welches nach einer Stunde gänzlich verschwunden war. Erst wenn die Temperatur der Luft auf + 14° bis 16° C. erhoben wurde, bemerkte ich wieder das Ausstossen weisser Dämpfe und ein schwaches Leuchten, welches vollständig wieder hervortrat, nachdem das Stück Phosphor mit vielem Wasser sorgfältig abgewaschen war.

Das Eupion verhielt sich zum Phosphor auf ähnliche Weise wie das Kreosot, nur mit dem Unterschiede, dass die Einwirkung mit geringerer Energie hervortrat. Um das Leuchten des Phosphors durch Eupion zu verhindern, musste eine etwas grössere Quantität als vom Kreosot angewendet werden. Auch dauerte es fast 2 Stunden, bis das Leuchten ganz aufgehört hatte.

In einem kleinen Fläschchen, mit Eupion angefüllt, wurde ein Stück Phosphor einige Tage hindurch aufbewahrt und vor dem Zutritt der Luft geschützt. Während dieser Zeit hatte das Eupion an seiner Durchsichtigkeit und Klarheit keinen Eintrag erlitten. Bei der Untersuchung fand sich, dass das Eupion schon eine bedeutende Quantität Phosphor aufgelöst hatte, indem durch salpetersaures Silber ein schwarzer Niederschlag entstand. Ein mit der Flüssigkeit benetzter Papierstreifen leuchtete im Dunkeln.

Digitized by Google

Einfluss des schwefligsauren Gases auf das Leuchten des Phosphors.

Wenn man in eine mit Luft angefüllte Flasche, in welcher ein Stück Phosphor an einer Glasspitze stark leuchtet, etwa den 12ten Theil von der Luft schwefligsaures Gas streichen lässt, so hört der Phosphor nach 5 Minuten völlig auf zu leuchten, und bleibt mehrere Tage in diesem lichtlosen Zustande.

Stellt man die nicht ganz hermetisch verschlossene Flasche umgekehrt in das Wasser, so dass dasselbe nach und nach eindringen und das schwefligsaure Gas auflösen kann, so fängt der Phosphor, wenn das Gas gänzlich aufgelöst ist, nur schwach wieder an zu leuchten. Die geringe Menge der schwefligen Säure, welche seine Oberfläche umhüllt, scheint hinreichend zu sein, das Leuchten zu verhindern; nur dann, wenn er gewaschen, abgetrocknet und in frische Luft gebracht wird, fängt er wieder an zu leuchten. Es ist nicht einmal nothwendig, schwefligsaures Gas in die Flasche streichen zu lassen, eine geringe Menge flüssiger schwefliger Säure, d. h. eine Auflösung des Gases im Wasser, welche man in eine Flasche von 100 Cubikzoll Luft bringt, in welcher Phosphor leuchtet, ist hinreichend, um das Leuchten desselben gänzlich aufzuheben. Die Ursache, warum der Phosphor in einer Luft, welche etwas schwefligsaures Gas enthält, zu leuchten aufhört, liegt nun aber nicht darin, wie man zu glauben geneigt sein könnte, dass der Sauerstoff der Luft dazu verwendet wird, vom schwefligsauren Gas aufgenommen zu werden, um dasselbe in Schwefelsäure zu verwandeln; denn als ich die Luft, in welcher der Phosphor eben aufgehört hatte in der tiefsten Dunkelheit den geringsten Schein von Licht von sich zu geben, untersuchte, fand sich, dass sie von ihrem Sauerstoff noch nichts verloren hatte, und sich wie atmosphärische Luft verhielt.

Erhöht man die gewöhnliche Temperatur von + 16° C. bis zu 18° C., so fängt der Phosphor in schwefligsaurem Gas wieder an zu leuchten und schmilzt schon bei dieser Temperatur. Diese Erscheinung möchte wohl mit der schon früher wahrgenommenen zusammenhängen, dass die Schmelzbarkeit

des Phosphors bei gleichen Temperaturen im Stickstoffgas sich anders verhalte, als im Wasserstoffgas.

Es wurde ein Stück Phosphor in eine mit liquider schwefliger Säure ganz angefüllte Flasche gebracht und damit während 3 Wochen in Berührung gelassen. Nach Verlauf dieser Zeit hatte der Phosphor eine mehr hellgelbliche Farbe als im natürlichen Zustande angenommen, was davon herrührte, dass die Oberfläche des Phosphors mit einem gelblichen Ueberzuge bedeckt war.

Durch salpetersaures Silber wurde die schweflige Säure sogleich schwarzbraun niedergeschlagen und enthielt eine Spur von Phosphor aufgelöst. —

Graham ist der Meinung, dass die Wirkung, durch welche gewisse Gase die Oxydation des Phosphors verhindern, wahrscheinlich mit der zusammenhänge, durch welche einige Gase das verpuffende Gemisch von Sauer- und Wasserstoffgas für den elektrischen Funken unentzündlich machen.

Weit davon entfernt, diese Ansicht in Zweifel ziehen zu wollen, glaube ich doch, dass es möglich wäre, die angeführten Erscheinungen noch auf eine andere Weise zu erklären. Das Leuchten des Phosphors beruht, wie bekannt, lediglich auf seinem Verbrennen, d. h. auf dem Verbinden desselben mit dem Sauerstoff der Luft. Befinden sich nun aber in der Atmosphäre Körper in Gas- oder Dampfgestalt, für welche der Phosphor bei der angegebenen Temperatur eine grössere Affinität als für den Sauerstoff der Luft zu haben scheint, so verbindet er sich vorzugsweise mit den angeführten Körpern, wodurch seine Verbindung mit dem Sauerstoff und folglich sein Leuchten nicht gestattet wird.

Zur Unterstützung dieser Ansicht könnte ich noch die Auflöslichkeit des Phosphors im ölbildenden Gas, welches bekanntlich das Leuchten desselben auf eine auffallende Weise verhindert, anführen. Nachdem ich nämlich ein Stück Phosphor mit diesem Gas mehrere Wochen in Berührung gelassen und zuweilen der Sonne ausgesetzt hatte, war es auf der Oberfläche mit einer gelblich weissen Schicht bedeckt und im Innern roth geworden. Bei Untersuchung des Gases fand sich, dass es eine Quantität Phosphor in Auflösung enthielt, indem salpeter-

saures Silber, damit geschüttelt, einen schwarzen Niederschlag gab.

Macht man nun eine Zusammenstellung von den Körpern, welche das Leuchten des Phosphors in der Luft verhindern, indem sie sich seiner Oxydation widersetzen, so ergiebt sich, dass ihre Zahl nicht unbedeutend ist. Graham hat gezeigt, dass der Phosphor gegen das langsame Verbrennen bei + 18°C. und unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre geschützt wird durch:

1 Vol. ölbildendes Gas auf 450 Vol. Luft.
4 Vol. Chlorgas auf 100 Vol. Luft.
20 Vol. Schwefelwasserstoffgas auf 100 Vol. Luft,

und dass die Dämpfe von Schwefeläther, Naphtha und Terpentinöl das Leuchten des Phosphors auf eine noch viel mehr empfindliche Weise zu verhindern im Stande sind.

Die Substanzen, welche nach den von mir angestellten Versuchen noch beigefügt werden können, sind:

1) Schwefelkohlenstoff,
2) Kreosot,
3) Eupion,
4) Schwefligsaures Gas.

Da nun von den meisten angegebenen Stoffen schon ein Minimum hinreichend ist, um das langsame Verbrennen des Phosphors zu verhindern, so dürfte wohl die Anwendung des Phosphors als eudiometrisches Mittel deshalb sehr beschränkt werden müssen, indem man bei Analysen zu keinem genügenden Resultat gelangen könnte, wenn sich von den genannten Substanzen nur eine Spur in der zu untersuchenden Luft befindet.

LXIV.

Ueber das wasserfreie schwefelsaure Ammoniak.

Von

H. ROSE.

(Aus dem Bericht der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin vom Monat December 1839, Seite 269.)

Es ist schwer, bei der Bereitung dieser Verbindung eine nur etwas bedeutende Menge zu erhalten, da sie mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure ein saures Salz giebt, das durch Ammoniak nur mit der grössten Schwierigkeit zu der neutralen Verbindung zurückgeführt werden kann. Man kann indessen aus der sauren Verbindung den Ueberschuss der Schwefelsäure auf die Weise entfernen, dass man sie in Wasser löst und die Auflösung in der Kälte mit kohlensaurer Baryterde behandelt. Die filtrirte, von der schwefelsauren und überflüssigen kohlensauren Baryterde getrennte Flüssigkeit verhält sich eben so wie eine Auflösung des reinen neutralen wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks.

Dampft man diese Auflösungen über Schwefelsäure im luftleeren Raume bis zu einem geringen Volumen ab, so krystallisiren aus ihr grosse, schön ausgebildete Krystalle, die, von der Mutterlauge durch Trocknen zwischen Löschpapier befreit, im trocknen Zustande an der Luft sich unverändert erhalten. Die Auflösung reagirt gegen Lakmuspapier neutral, aber werden die Krystalle im befeuchteten Zustande längere Zeit erhalten, so geben sie bald eine saure Reaction.

Wird die Mutterlauge von diesen Krystallen über Schwefelsäure im luftleeren Raume bis zur Trockniss abgedampft, so erhält man ein anderes Salz, das sich von den erwähnten Krystallen wesentlich unterscheidet. Man erhält es in sehr undeutlichen Krystallen oder vielmehr nur in warzenförmigen Krystallrinden, die an der Luft feucht werden und zerfliessen.

Beide Salze sind aber nicht nur unter sich, sondern auch von dem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak verschieden.

Es ist zweckmässig, um eine Verwechselung des wasserfreien schwefelsauren Ammoniaks mit dem schwefelsauren Ammoniumoxyd, welches man seit langer Zeit und gewöhnlich auch

Digitized by Google

jetzt noch allgemein schwefelsaures Ammoniak zu nennen pflegt, zu vermeiden, dem ersteren Salze, dem wasserfreien schwefelsauren Ammoniak, einen eigenen Namen zu geben, und der Name Sulphat-Ammon oder Sulphammon ist vielleicht dafür nicht unpassend, zumal da man den Namen Ammon den eigentlichen Ammoniakverbindungen, die aus wasserfreiem Ammoniak und einer wasserfreien Sauerstoffsäure bestehen, überhaupt geben kann.

Die Eigenschaften des Sulphat-Ammons sind in einer früheren Abhandlung ausführlich vom Verfasser beschrieben worden. Die Auflösung desselben trübt die Auflösungen der Baryterde- und Bleioxydsalze zwar sogleich, aber es wird in der Kälte nur ein kleiner Theil der Schwefelsäure als schwefelsaure Baryterde und schwefelsaures Bleioxyd abgeschieden. Die Auflösungen von Strontianerdesalzen werden in der Kälte gar nicht, oder erst nach sehr langer Zeit, wenn sie sehr concentrirt sind, getrübt, auch die Auflösungen der Kalkerdesalze bleiben dadurch ganz unverändert. Durch's Kochen entsteht in allen diesen Fällen ein grösserer Niederschlag, aber die ganze Menge der in der Verbindung enthaltenen Schwefelsäure kann nur auf diese Weise als unlösliches Salz abgeschieden werden, dass man die Auflösung des Sulphat-Ammons mit den Auflösungen der alkalischen Erdsalze bis zur Trockniss abgedampft, den trockenen Rückstand bis zum anfangenden Glühen erhitzt und ihn darauf mit Wasser behandelt.

Eben so wenig, wie die Schwefelsäure, kann auch das Ammoniak in der Auflösung des Sulphat-Ammons durch Reagentien vollkommen abgeschieden werden. Auflösungen von Platinchlorid, Weinsteinsäure, Traubensäure und Kohlenstickstoffsäure bringen zwar Fällungen darin hervor, auch erzeugt schwefelsaure Thonerde darin Alaunkrystalle, aber diese Ausscheidungen sind weit unbeträchtlicher als die, welche in der Auflösung einer entsprechenden Menge von schwefelsaurem Ammoniumoxyd von denselben Reagentien erzeugt werden.

Die grossen, oben erwähnten Krystalle, welche man aus der Auflösung des Sulphat-Ammons durch Abdampfen erhält, haben ganz dieselbe Zusammensetzung wie das Sulphat-Ammon, aber andere Eigenschaften als dasselbe, weshalb sie einst-

weilen Parasulphat-Ammon oder Parasulph-Ammon genannt werden können.

Die Auflösung derselben trübt in der Kälte nicht die Auflösungen der Baryterde und Bleioxydsalze, auch wenn sie lange damit in Berührung bleiben; auch selbst durch Kochen wird nur schwer und langsam eine Trübung hervorgebracht. Eben so wenig werden, wie sich das voraussehen lässt, die Auflösungen der Strontianerde- und Kalkerdesalze getrübt. — Wenn hingegen die Krystalle des Parasulphat-Ammons befeuchtet einige Zeit der Luft ausgesetzt worden sind, so reagiren sie sauer, und die Auflösung trübt dann die Baryterde- und die Bleioxydsalze schon in der Kälte.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Auflösung des Sulphat-Ammons und des Parasulphat-Ammons ist noch der, dass letztere, mit Chlorbarymauflösung versetzt, nach Monaten noch vollständig klar bleibt, die Auflösung des Sulphat-Ammons hingegen, wenn der durch Chlorbaryum in ihr in der Kälte gebildete Niederschlag durch Filtration abgeschieden ist, sich von selbst nach einigen Stunden in der Kälte trübt.

Wird zu der Auflösung des Parasulphat-Ammons freie Chlorwasserstoffsäure und Chlorbaryumauflösung gesetzt, so erfolgt nach einigen Stunden eine Trübung durch schwefelsaure Baryterde.

Das Ammoniak wird in der Auflösung des Parasulphat-Ammons eben so unvollständig und in manchen Fällen noch unvollständiger, wie in der des Sulphat-Ammons, durch Reagentien gefällt. Eine concentrirte Auflösung von Traubensäure bringt in derselben einen sehr geringen krystallinischen Niederschlag von saurem, traubensaurem Ammoniak hervor; eine sehr concentrirte Auflösung von Weinsteinsäure indessen lässt die Auflösung des Parasulphat-Ammons auch nach mehreren Tagen unverändert.

Das zerfliessliche Salz, welches durch Abdampfen der Mutterlauge erhalten wird, aus welcher das Parasulphat-Ammon herauskrystallisirt worden ist, giebt eine Auflösung, welche, wenn sie etwas verdünnt ist, nicht durch die Auflösung der Strontianerdesalze getrübt wird, wohl aber wenn sie concentrirter ist; die Trübung erfolgt in jedem Falle schneller als in der Auflösung einer entsprechenden Menge von Sulphat-

Digitized by Google

Ammon. Auflösungen von Kalkerdesalzen werden in der Kälte nicht getrübt, wohl aber, wie durch die Auflösungen des Sulphat-Ammons, die von Baryterde- und Bleioxydsalzen, obgleich auch diese nur eine unvollkommene Fällung hervorbringen. Gegen die Reagentien, welche die Gegenwart des Ammoniaks anzeigen, verhält sich die Auflösung des zerfliesslichen Salzes wie die des Sulphat-Ammons.

Die Zusammensetzung dieses Salzes ist von der Art, dass man es als wasserfreies schwefelsaures Ammoniak verbunden mit einem halben Atom Wasser betrachten kann, also mit halb so viel Wasser als nöthig ist, um das Ammoniak in Ammoniumoxyd zu verwandeln. Ein Salz von ähnlicher Zusammensetzung hat der Verfasser bei den Untersuchungen der Verbindungen der Kohlensäure mit dem Ammoniak gefunden, und von ihm die Ansicht aufgestellt, dass man es sich aus Carbonat-Ammon mit kohlensaurem Ammoniumoxyd zusammengesetzt denken kann. Auch das zerfliessliche Salz kann man als bestehend aus einem Atom Sulphat-Ammon und aus einem Atom schwefelsaurem Ammoniumoxyd, $\ddot{S}\,\ddot{N}\,H_3 + \ddot{S}\,\ddot{N}\,\dot{H}_4$, betrachten.

Dieses zerfliessliche Salz entsteht aus dem Parasulphat-Ammon, das, wenn es einige Zeit mit Wasser in Berührung ist, Wasser aufnimmt und sich in dieses Salz verwandelt. Wenn man daher vollkommen reine Krystalle des Parasulphat-Ammons in Wasser auflöst und die Auflösung im luftleeren Raume über Schwefelsäure abdampft, so erhält man neben Krystallen von Parasulphat-Ammon eine beträchtliche Menge des zerfliesslichen Salzes.

LXV.

Ueber eine neue Verbindung von Kaliumeisencyanür und Quecksilbercyanid.

Von

ROBERT KANE.

(The Lond. and Edinb. phil. Mag., Februar 1840 S. 128.)

Bei Bereitung von Quecksilbercyanür durch die Wirkung von Kaliumeisencyanid auf schwefelsaures Quecksilberoxyd machte ich sehr oft die Bemerkung, dass man diese Substanzen genau in dem Verhältniss ihrer Aequivalente zusammenbringen

Digitized by Google

muss, um den Erfolg zu sichern. Ist Kaliumeisencyanür im Ueberschusse vorhanden, so fehlte immer eine entsprechende Menge Quecksilbercyanid. Endlich fand ich, dass Kaliumeisencyanür im Ueberschusse sich mit dem Quecksilbercyanid verbindet und eine neue Substanz bildet, welche hinsichtlich des Aussehens dem ersteren so ähnlich ist, dass sie mit ihm sehr leicht verwechselt und bei den Krystallisationen bei Seite gesetzt wird.

Dieses neue Salz wird ganz leicht bereitet, wenn man in einer mässigen Menge Wasser ungefähr einen Theil von krystallisirtem Kaliumeisencyanür mit zwei Theilen Quecksilbercyanid zusammen auflöst. Nach dem Abkühlen scheidet sich das neue Salz in Gestalt rhombischer Tafeln von schöner gelber Farbe ab, die fast so dunkel ist als die von Kaliumeisencyanür. Beim Erhitzen verlieren diese Krystalle Wasser und werden weisslich und undurchsichtig, dann schwarz und geben Cyan und Quecksilber, indem die gewöhnlichen Producte der Zersetzung von Kaliumeisencyanür zurückbleiben.

Mit einem Eisenoxydulsalze giebt eine Auflösung dieser Verbindung Berliner-Blau, und in der That giebt jedes Reagens, welches auf einen von beiden Bestandtheilen reagirt, mit diesem neuen Körper seine charakteristische Reaction.

Zu seiner Analyse reichen sehr einfache Verfahrungsarten hin.

Vierzig Gran, bei 300° F. getrocknet, verloren 2,31 Wasser oder 5,78 p. C.

Die zurückbleibenden 37,69 Gran wurden in Wasser aufgelöst und darauf durch einen Strom Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Das Schwefelquecksilber wurde gesammelt und getrocknet. Es wog 23,5 Gran, welche 58,75 p.C. entsprechen, die 50,13 Quecksilber enthalten, = 63,05 Quecksilbercyanid.

Die Flüssigkeit, aus der das Quecksilber abgeschieden worden war, wurde sorgfältig bis zur Trockne abgedampft, und das erhaltene Salz wurde bei 300° getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht verlor. Es wog alsdann 31,32. Es war reines trocknes Kaliumeisencyanür.

Eine Menge des neuen Salzes, gleich 50,4 Gran wurde an der Luft geglüht, der Rückstand darauf mit Salzsäure behandelt und das Eisen durch überschüssig zugesetztes Ammo-

Digitized by Google

niak gefällt. Das erhaltene Eisenoxyd enthielt 2,23 metallisches Eisen = 4,47 p.C.

Die Flüssigkeit wurde nach Abscheidung des Eisens bis zur Trockne abgedampft und geglüht. Es blieb Kaliumchlorid, gleich 12,3 zurück, welche 6,51 oder 12,91 p.C. Kalium enthielten.

Dieses neue Salz enthielt daher:

Quecksilber	50,13
Eisen	4,47
Kalium	12,91
Wasser	5,78
Verlust und Cyan	26,71
	100,00.

Das Mengenverhältniss ist gerade so, dass das Quecksilber die Hälfte des Cyans erfordert, um Quecksilbercyanid zu bilden, und die übrige Hälfte bildet mit Kalium und dem Eisen gewöhnliches Kaliumeisencyanür. Das Resultat sollte nach der Berechnung sein:

3 Atome Quecksilber	304,2	50,26
2 Atome Kalium	79,4	13,11
1 Atom Eisen	28,0	4,63
6 Atome Cyan	157,8	26,07
4 Atome Wasser	36,0	5,94
	605,0	100,00.

Die Existenz dieses Salzes ist von beträchtlicher praktischer Wichtigkeit, da es die Nothwendigkeit zeigt, bei Bereitung von Quecksilbercyanid jeden Ueberschuss von Kaliumeisencyanür zu vermeiden, in welchen Fehler der Fabricant aus ökonomischen Rücksichten ganz besonders leicht verfallen kann.

Digitized by Google

LXVI.

Ueber die Verbindungen des Kohlenstoffes mit Silicium, Eisen und andern Metallen, welche die verschiedenen Gattungen von Roheisen, Stahl und Schmiedeeisen bilden.

Von

Dr. C. SCHAFHAEUTL zu München.

(The Lond. and Edinb. phil. Mag., Januar 1840. S. 44.)

(Fortsetzung der Bd. 19, pag. 174 abgebrochnen Abhandlung.)

Die Bestandtheile des Eisens lassen sich leicht erkennen, aber die Kenntniss derselben allein ist für die Untersuchung der wirklichen chemischen Natur des Eisens von keinem Werthe und kann blos die ferneren Verfahrungsarten leiten und bestätigen.

Ich will zuerst bemerken, dass, wenn Kieselerde auf die gewöhnliche Weise vermittelst Alkalien abgeschieden wird, es äusserst schwierig ist, die Kieselerde, wenn sie mit einer grossen Menge Eisenoxyd verbunden ist, im Wasser unlöslich zu machen, da sehr lange Zeit erfordert wird, um die letzten Spuren von Wasser und Säure aus der abgedampften Auflösung auszutreiben. Und bei einer schnellen Abdampfung löst sich die Kieselerde, wenn der Rückstand nicht fast bis zum Rothglühen erhitzt wird, entweder grossentheils wieder auf oder geht nach einem höchst lästigen Filtrirprocesse durch das Filter. Es ist immer ein mühsamer Process, der grossen Verlust verursacht, um sie nachher abzuscheiden, wenn die Auflösung Mangan enthält. Wird dagegen die Hitze bis zu einem so hohen Grade gesteigert, so hält die abgeschiedene Kieselerde eine grosse Menge Eisenoxyd zurück, wovon sie am leichtesten dadurch befreit wird, dass man sie nach dem Glühen mit heisser Chlorwasserstoffsäure behandelt. Ich erwähne diess absichtlich, da Thénard, um die Kieselerde enthaltende Auflösung abzudampfen, blos eine mässige Hitze angewendet wissen will, damit die Chloride nicht zersetzt werden.

Zur genauen Bestimmung der Menge Kohlenstoff hat unter mehr als ein halb Dutzend Anweisungen, die darüber gegeben wurden, blos eine einen wirklichen Werth, deren sich auch

Digitized by Google

Berzelius zuerst bediente, nämlich die, das Eisen in einem Strome von Sauerstoffgas zu verbrennen, oder es mit chlorsaurem Kali und chromsaurem Bleioxyd zu vermischen und es in einer Glasröhre nach dem bei der Analyse organischer Körper gewöhnlichen Verfahren zu glühen. Alle andern Methoden geben statt reinen Kohlenstoffes, mit Silicium verbundenen Kohlenstoff, oder Kohlenstoff in Verbindung mit Wasserstoff, Stickstoff und Silicium.

Um die Menge des Stickstoffes zu bestimmen, im Falle das Metall in grosser Menge vorhanden ist, bediene ich mich Dumas's Methode, indem ich nämlich das Eisen im luftleeren Raume verbrenne. Sind aber nur geringe Mengen vorhanden, so verfahre ich folgendermaassen. Ich bringe in eine an dem einen Ende vesschlossene Glasröhre, von vier bis fünf Linien Dicke und ungefähr zwölf Zoll Länge, einige Gran von dem Körper, von dem ich den Stickstoff abscheiden will, und nachher ungefähr sein sechsfaches Gewicht eines Gemenges von Aetzkali und Aetzbaryt. Darauf wird das offene Ende der Röhre über der Lampe in eine kurze Haarröhre ausgezogen. Nachher wird die Röhre in einer Entfernung von ungefähr fünf Zoll von ihrem verschlossenen Ende heberförmig umgebogen, die Haarröhre wird in ein Probirglas bis auf den Boden eingetaucht, worin sich nicht mehr verdünnte Chlorwasserstoffsäure befindet, als hinreicht, um den ausgezogenen Schenkel des Hebers drei Zoll hoch damit anzufüllen, während das andere Ende allmählig über einer Spirituslampe erhitzt wird. Der Stickstoff bildet mit dem Wasserstoff Ammoniak, und dieses wird in einem sehr dünnen Strome in die Säure geleitet. Nach vollständiger Zersetzung des Eisens wird die Hitze allmählig vermindert und die Säure steigt in demselben Verhältnisse in das Ende des Hebers hinein. Sobald die ganze Säure absorbirt ist, strömt die Luft durch die Haarröhre und die Säure in den Heber, indem so das Gleichgewicht zwischen dem innern und äussern Theile der Röhre hergestellt wird. Die Hitze wird nachher wieder gesteigert, bis die absorbirte Säure wieder in das Probirglas ausgetrieben ist, und nach dieser Operation wird das ganze Ammoniak von der Säure absorbirt sein. Das weitere Ende des Hebers wird dann abgeschnitten und mit destillirtem Wasser gehörig gewaschen, und die Menge Ammoniak wird vermittelst

Digitized by Google

einer im Ueberschusse zugesetzten Auflösung von Platinchlorid bestimmt, indem die Flüssigkeit im Wasserbade fast bis zur Trockne abgedampft und mit absolutem Alkohol behandelt und gewaschen wird. Die in Alkohol unlösliche Verbindung von Salmiak und Platinchlorid bleibt zurück, woraus sich die Menge Ammoniak leicht berechnen lässt.

Die Wirkung der Säuren auf Eisen und die dadurch entstehenden Producte sind höchst merkwürdig und interessant. Die durch die Wirkung der Säuren auf Eisen gebildeten Producte hangen erstens von der chemischen Constitution des Eisens selbst, zweitens von der grössern oder geringern Zertheilung der Masse, drittens von der chemischen Constitution der Säuren, viertens von der grösseren oder geringeren Concentration der Säuren, fünftens von der Temperatur und sechstens von der Anwesenheit oder Abwesenheit der atmosphärischen Luft ab.

Die Säure, deren Wirkung ich am meisten untersucht habe, ist die Chlorwasserstoffsäure und in gewisser Hinsicht auch die Salpetersäure. Ich beschränke daher meine Bemerkungen blos auf diese beiden Säuren. Das specifische Gewicht der von mir gebrauchten Chlorwasserstoffsäure betrug 1,169 bis 1,17. Das Eisen war in Stücken von der Grösse einer Nuss bis zu der einer Linse. Um die Wirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Eisen zu erläutern, wählte ich zuerst ein Stück von einer Stahlstange aus Dannemoraeisen. Ein Tropfen von bereits geschmolzenem Stahl hing mit einer sehr breiten Basis an einer Seite. Das Stück, ungefähr von der Grösse einer Wallnuss, bei einer Temperatur von 48° F., wurde in einem offenen Glase mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Die Wirkung der Säure erfolgte sehr schnell, aber die Aussenseiten von dem Stangenstücke wurde schneller angegriffen, als der glänzende krystallinische Bruch des Stahles. Am schnellsten wurde der vorher erwähnte anhangende Stahltropfen angegriffen. Ein hellgelbes Pulver schied sich zuerst ab, welches zum Theil auf die Oberfläche aufstieg und zum Theil auf den Boden fiel. Zunächst bildete sich ein grauer Niederschlag, welcher so lange zunahm, bis die Säure auf den Stahl zu wirken aufhörte. Alle Theile des Stahlstückes, welche eine beginnende Schmelzung und eine silberweisse Farbe zeigten, behielten diese Farbe während der

Digitized by Google

Wirkung der Säure bei. Die andern Theile von der Aussenseite der Bruchstücke zeigten eine schwärzliche körnige Formation, welche von weissen glänzenden Nadeln durchkreuzt wurde.

Nachdem ich das Stück aus der Säure genommen hatte, feilte ich die Oberfläche des vorher erwähnten Stahltropfens ab und brachte dadurch eine graulichte Oberfläche zum Vorschein, welche von äderigem Netzwerke durchkreuzt wurde, das weiss und glänzend war und sich weit schwieriger von der Feile angreifen liess, als die grauen weicheren Theile zwischen dem Netzwerk. Als ich wieder frische Säure darüber gegossen hatte, bedeckte sich die gefeilte Oberfläche bald wieder mit einer dunkeln, schwarzen, sammetartigen Kruste, welche von einem silberweissen erhabenen Netzwerke durchkreuzt wurde, das den Adern in einigen Marmorarten etwas ähnlich war. Nach Entfernung dieser schwarzen Kruste fand sich, dass die Zwischenräume zwischen dem Netzwerke mit kleinen krystallinischen Nadeln angefüllt waren, und alle weisse Stellen, welche eine beginnende Schmelzung anzeigten und den Tag vorher weiss geblieben waren, verschwanden am zweiten Tage, indem sie blos einige Flecken, gleich den Ueberresten einer Haut, zurückliessen, welche eine ähnliche, aus einem Aggregate von Nadeln gebildete Zusammensetzung bedeckte. Die Flächen der cubischen Krystalle schienen auch blos aus einer silberweissen Haut zu bestehen, unter welcher, nachdem sie von der Säure durchfressen worden war, sich ein körniges Gefüge zeigte. Es fand sich auf dem Boden des Glases ein grauer Niederschlag, welcher deutlich mit ein wenig gelblichem körnigen Pulver vermischt war.

Ein abgelöstes cubisches Stück von derselben Stange, auf dieselbe Weise in einem Weinglase behandelt, wurde von der Säure nicht sehr schnell angegriffen, es stiegen aber milchichte Ströme nach der Oberfläche auf. Es wurde darauf frische Säure angewendet. Die Flüssigkeit wurde bald milchicht, es zeigte sich ein reichlicher Niederschlag, welcher zwei Stunden nachher eine weissliche flockige Gestalt annahm, und blos einige kleine schwarze Flocken schienen mit den reichlichen gelblichen Flocken gemengt zu sein.

Um weitere Auskunft in Betreff dieses Pulvers, welches

Digitized by Google

ich als Kieselerde betrachtete, zu erhalten, bediente ich mich erbsengrosser Stücke von einer ganz cubisch krystallisirten Stahlstange, welche aus englischem Eisen nach meinem Verfahren bereitet war, zweitens eines granulirten Stückes von dem Aussentheile derselben Stange, drittens eines kleinen krystallisirten schwammartigen Stückes von der vorher erwähnten Stange, vor ihrer Umwandlung in Stahl. Ich goss über diese in drei verschiedenen Gläsern sich befindenden Exemplare Chlorwasserstoffsäure. No. 1 wurde sehr stark angegriffen, die Flüssigkeit wurde milchicht und ein gelber Niederschlag nebst sehr geringen Spuren von schwarzen Flocken blieb zurück. Während eines Zeitraumes von neun Wochen hatte die Auflösung aus der umgebenden Luft so viel Wasser an sich gezogen, dass die Gläser fast überflossen. Die Säure wurde darauf abgegossen und destillirtes Wasser auf den Niederschlag gebracht. Der Niederschlag war jetzt weiss und flockig und unter den drei Exemplaren der reichlichste.

No. 2 wurde nicht so stark angegriffen und wurde nicht milchicht. Zuerst lösten sich feine schwarze Schuppen ab, welche sich sehr regelmässig an die Seiten des Glases anhingen, nachher füllten sich die Zwischenräume zwischen diesen schwarzen Schuppen oder Flocken mit dem vorher erwähnten gelben Pulver an. Das weissliche Pulver erschien sehr schön, niemals körnig oder flockig, und hing sich fast ganz an die Seiten des Glases an. Der weissliche Niederschlag von No. 1 und No. 3 fiel auf den Boden des Glases nieder.

No. 3 wurde von der Säure am schnellsten angegriffen und eben so wie No. 1 milchicht. Die Flüssigkeit wurde nach Verlauf von neun Wochen etwas trübe und zeigte die kleinste Menge von in der Flüssigkeit schwimmenden schwarzen Schuppen. Einige Stunden, nachdem die Säure darübergegossen worden war, wurde sie trübe und sehr gelb, woraus sich ergab, dass sie sich am schnellsten mit dem Sauerstoffe der atmosphärischen Luft verbunden hatte.

Den Tag, nachdem die Säure auf No. 2 gegossen worden war, fing blos die Oberfläche an eine gelbe Farbe anzunehmen. Bei No. 3 schienen die gelben Flocken gänzlich verschwunden zu sein, das gelbliche Pulver stieg zum Theil auf die Oberfläche empor und der Ueberrest fiel zu Boden. Daher scheint

Digitized by Google

der Unterschied zwischen dem körnigen äusseren Theile derselben Stange und der innern Krystallisation darin zu bestehen, dass der äussere Theil weniger weisses Pulver in einem sehr zertheilten Zustande und mehr kohlige Schuppen erzeugt, oder dass die körnigen Theile, mögen sie im Innern der Stange oder auswendig sein, weniger weisses Pulver und mehr schwarze Schuppen als die krystallisirten Theile enthalten. Ich schliesse daher, das das Silicium hier durch Kohlenstoff ersetzt wird, und da No. 3 mehr Silicium als No. 2 enthielt, so scheint es entweder, dass das Silicium von No. 2 zum Theil bei seiner Bereitung von dem Kohlenstoffe ausgetrieben wurde, oder vielmehr, dass das Silicium in Verbindung mit Kohlenstoff zurückblieb.

Ein Stück Wootzstahl aus Bombay wurde auch sehr langsam von den Säuren angegriffen und setzte an den Wänden des Glases das vorher erwähnte weisse Pulver ab.

21,7 Gran von No. 3 liessen einen weissen Rückstand, welcher, bei der Hitze des kochenden Wassers getrocknet, = 0,3437 Gran war.

Ein Theil einer gefärbten Blase von Dannemorastahl setzte gleichfalls ein weisses Pulver ab und glich den vorher erwähnten Exemplaren.

Ich nahm nachher zwei Stücke Eisen von dem Puddelofen, eins gerade als die körnige Masse in Zusammenhang zu treten anfing, und das andere gerade als das Eisen sich so zu ballen anfing, dass man es unter den Schmiedehammer bringen konnte. Diese beiden Exemplare wurden wie zuvor mit Säuren behandelt. Das erste Exemplar, welches 29,89 Gran wog, schied ein graues Pulver ab und liess ein schwarzes Eisenskelett zurück, welches sich sehr leicht in Pulver zerreiben liess. Das Gewicht des grauen Pulvers betrug 0,421 und das schwarze Skelett wog 0,250.

Das zweite Exemplar, welches geschmiedet worden war und aus einem Gemenge von Körnern und Fasern bestand, das 36,625 Gran wog, liess zuerst ein graugrünliches Pulver zurück, und als mit der Säure zum dritten Male gewechselt worden war, setzte es ein weisses Pulver ab und liess auch ein schwarzes Skelett zurück, welches sehr schnell oxydirte und bald in ein braunes Pulver verwandelt wurde. Concentrirte Salpetersäure äusserte auf diesen Rückstand durchaus keine

Digitized by Google

Wirkung, aber nach einem Zusatze von Chlorwasserstoffsäure erhielt das Pulver eine glänzend rothe Farbe. Die zurückbleibenden Pulver wogen zusammen 0,8125 und das schwarze Skelett 0,4531.

Wir ersehen daraus, dass der schwarze Rückstand mit der vorschreitenden Annäherung des Roheisens an Schmiedeeisen zunimmt, und dass das graue Pulver der grauen Granulirung und der weisse Rückstand dem vollendeten faserigen Eisen angehört.

Das Verhältniss des schwarzen Rückstandes zu dem grauen scheint in allen Fällen dasselbe zu sein, blos dass die Menge gegen das Ende des Frischens immer mehr zunimmt.

Wir schliessen ferner aus diesen Thatsachen, dass das gelbe Pulver blos erscheint, wenn concentrirte Chlorwasserstoffsäure angewendet wird und bei der Gattung von Eisen, welche sich fast dem Stahle und dem Schmiedeeisen nähert.

Anfangs glaubte ich, das gelbe Pulver bestehe aus Kieselerde, nebst einem kleinen Antheile von Eisen, und in der Absicht, die Richtigkeit meiner Ansicht in Gewissheit zu setzen, sammelte ich den gelben Rückstand der drei vorher erwähnten Exemplare auf einem sehr kleinen Filter und schied so viel Pulver als möglich ab.

Das Pulver behielt nach dem Trocknen seine hellgelbe Farbe bei und wurde auch nicht von Säuren angegriffen, ausgenommen von sehr concentrirter Fluorwasserstoffsäure. Es wurde bei dem Erhitzen auf einem Platinbleche weiss und schmolz mit Natron auf Holzkohle vor dem Löthrohre unter Aufbrausen zu einem durchsichtigen Kügelchen von rubinrother Farbe, welches nach dem Erkalten seine Durchsichtigkeit beibehielt. Dieser Umstand scheint die Anwesenheit sowohl von Kieselerde als Schwefel anzuzeigen. Die Anwesenheit des letztern gab sich durch den Geruch zu erkennen.

0,41 dieses gelben Pulvers wurden in einem Platintiegel mit kohlensaurem Natron geschmolzen und es erfolgte ein sehr lebhaftes Aufbrausen. Ich schied bis 0,115 Kieselerde ab. Die Auflösung, aus der die Kieselerde ausgeschieden worden war, liess beim Sättigen mit kohlensaurem Ammoniak Thonerde nebst ein wenig Kieselerde zurück, welche 0,107 betrugen. Es konnte keine Spur von Eisen entdeckt werden.

Digitized by Google

Vierzehn Gran Feilspäne von englischem Eisen, nach meiner für den Stahl eigenthümlichen Methode bereitet, wurden alsdann in einem Probirglase in fünf Drachmen Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Das Eisen löste sich schnell auf. Ein dunkler, grauer, öliger, häutiger Schaum sammelte sich auf der Oberfläche und das Glas wurde einen Zoll hoch mit einem weisslichen grauen salzartigen granulirten Niederschlag von Eisenchlorür angefüllt, der, nachdem die Säure entfernt und destillirtes Wasser hineingebracht worden war, völlig verschwand. Die Auflösung, umgerührt und schnell in ein anderes Gefäss gegossen, liess graue schwere Schuppen, welche die Gestalt von Feilspänen hatten, auf dem Boden zurück.

Diese grauweissen Schuppen, gehörig gewaschen, wurden von verdünnter Chlorwasserstoffsäure langsam angegriffen. Concentrirte wirkte etwas stärker und die Flüssigkeit wurde vierzehn Stunden, nachdem die Wirkung der Säure aufgehört hatte, gelb und milchicht. Einige schwarze Flocken blieben auf dem Boden zurück. Eine grauliche zähe Masse schwamm auf der Oberfläche wie der Schwefel, welcher durch Königswasser aus den Schwefelmetallen abgeschieden wird. Die Wände der Röhre bedeckten sich mit einer Schicht gelblich-weisser Substanz, die ich über einer Lampe sublimiren und verflüchtigen konnte. Die entweichenden Dämpfe hatten einigermaassen den Geruch von Franzbranntwein und Fenchelöl.

Die schwarze zähe Masse, langsam auf einem Platinbleche erhitzt, gab zuerst Dämpfe verflüchtigten Schwefels von sich, dann zeigte sich schweflige Säure, und endlich fing die Masse plötzlich wie Zunder zu glühen an, und verbrannte ohne weitere Beihülfe der Wärme, indem sie als Rückstand ein dunkelbraunes Pulver liess, welches beim Kochen mit Salzsäure eine lebhaft rothe Farbe annahm, kaum von Königswasser angegriffen wurde und sich erst vollständig auflöste, nachdem es wieder in Chlorwasserstoffsäure gebracht worden war. Dieser schuppige Rückstand bestand daher aus

Eisen und Schwefel } eine grosse Menge;

Kohlenstoff und Wasserstoff } sehr wenig;

Digitized by Google

und war wahrscheinlich ein mit Eisen gemengter Schwefelkohlenstoff, oder ein mit Schwefel gemengtes Kohlenstoffeisen.

Das Wasser, schnell von den vorher erwähnten schweren Schuppen abgeschieden, wurde nach einer kurzen Zeit klar, indem ein weisser Niederschlag zu Boden gefallen war. Dieser Niederschlag, zuerst auf einem Platinbleche erhitzt, gab Schwefel, dann eine geringe Menge von schwefliger Säure, als die Masse zu glühen anfing, und ein leichtes weisses Pulver von Kieselerde blieb zurück.

Dieser leichte Niederschlag bestand daher aus:

Kieselerde
Kohlenstoff
Wasserstoff
Schwefel
} ohne Eisen,

und war aller Wahrscheinlichkeit nach ein Kohlenstoffsilicium mit Schwefelkohlenstoff gemengt.

Dieselbe Menge von Stahlfeilspänen eines von Rogers zu Sheffield verfertigten Rasirmessers gab fast dasselbe Resultat, ausgenommen, dass der Bodensatz dunkler war und mehr von dem weissen schwefligen Niederschlage zurückblieb, indem er nicht blos die Seiten, sondern auch in einer dicken Schicht den Boden der Röhre bedeckte.

Eisen, welches ich zu Axat in den östlichen Pyrenäen aus einem Gemenge von Spatheisenstein und Eisenglanz bereitete, unterschied sich von den vorigen Exemplaren blos dadurch, dass der Bodensatz hellfarbiger war und die Wände der Röhre von dem weissen Niederschlage nicht bedeckt wurden.

Die zuerst von diesem Eisen abgegossene Flüssigkeit gab bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff einen röthlich-gelben Niederschlag, der in Ammoniak löslich war und weissen Schwefel zurückliess.

Ferner behandelte ich gepulvertes Roheisen von den Marsteger Eisenwerken bei Neath in Südwallis in einer Probirröhre mit Aetzkali. Nachdem die Entwickelung von Ammoniak aufgehört hatte, löste sich die Masse in destillirtem Wasser auf, und ein Theil des Eisens blieb zurück. Die Hälfte dieses Pulvers wurde in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Es entwich Wasserstoff und ein weisslicher grauer flockiger Niederschlag blieb zurück. Als die andere Hälfte des zurückbleibenden Eisens

Digitized by Google

wieder mit Aetzkali geschmolzen wurde, so entwickelte sich wieder Ammoniak und es blieb auch eine schwarze körnige Masse von Eisen zurück, welche unter dem Hammer etwas zäher war, und als sie nachher gleichfalls in Chlorwasserstoffsäure aufgelöst wurde, einen vollkommen weissen Niederschlag zurückliess. Die Säure wurde entfernt und destillirtes Wasser darauf gegossen, bis keine Spur von Chlorwasserstoffsäure mehr zu finden war. Meiner Meinung nach bestand er aus Schwefel und Kieselerde. Als ich ihn aber sorgfältig über einer Spirituslampe erhitzte, so entwickelte sich ein sehr flüchtiger Dampf, welcher eine entfernte Aehnlichkeit mit dem Geruche von Cyansäure hatte. Es blieb ein wenig weisses Pulver auf dem Boden zurück und die Wände der Röhre waren mit dem Thaue einer vollkommen durchsichtigen Flüssigkeit bedeckt. Nachdem ich einige Tropfen destillirtes Wasser und nachher einen Tropfen salpetersaures Silberoxyd in die Röhre gegossen hatte, fiel ein weisser Niederschlag nieder, welcher in den Sonnenstrahlen seine Farbe beibehielt. Ein Beweis, dass es kein Silberchlorid war.

(Fortsetzung folgt.)

LXVII.

Ueber das Doppelt-Schwefeläthyl.

Von

PYRAME MORIN.

(Bibliothèque universelle de Genève, November 1839. S. 150.)

Wenn man ein Gemenge von Fünffachschwefelkalium und schwefelweinsaurem Kali mit Wasser destillirt, so erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche schwerer als Wasser ist. Diess ist das Product, welches Zeise Thialöl nannte und das er auf verschiedene Weise erhielt, sowohl mit schwefelweinsaurem Kali und Dreifachschwefelkalium oder Fünffachschwefelkalium, als auch mit schwerem Weinöl und einem von denselben Sulfüren.

Die besten Verhältnisse, um so viel als möglich Product zu erhalten, sind folgende:

1 Atom Fünffachschwefelkalium = 1496 und
1 Atom schwefelweinsaures Kali = 2285,

Digitized by Google

oder so ziemlich 2 Theile des Ersteren und
3 Theile des Zweiten.

Die beiden Salze werden grob gepulvert, dann miteinander gemengt und in eine mit einem Recipienten versehene gläserne Retorte gebracht. Man setzt ungefähr eine dem Gewichte des Gemenges gleiche Menge Wasser zu und erhitzt es bis zum Sieden. Das Wasser destillirt über, indem es die ölige Flüssigkeit, welche gelb ist, mit sich fortreisst. Wenn der Rückstand in der Retorte sehr dick ist, so hört man mit der Operation auf, setzt eine der ersteren gleiche Menge Wasser zu und fängt wieder an zu erwärmen. Man wiederholt diess drei- bis viermal, oder noch besser, bis das Product zu unbedeutend wird.

Man muss sich in Acht nehmen, die Destillation so weit zu treiben, dass kein Wasser mehr in der Retorte vorhanden ist, denn es bilden sich verschiedene, zum Theil gasartige Producte.

Man würde dieselbe Menge Thialöl erhalten, wenn man weit mehr Wasser, als ich angegeben habe, anwendete; es würde aber auch längere Zeit erforderlich sein. Ist die Auflösung zu sehr verdünnt, so erhält man eine 100° nur wenig übersteigende Temperatur, und das Oel, welches weit über diesem Wärmegrad siedet, würde nur langsam übergehen. Wendet man mehr Fünffachschwefelkalium als die angegebene Menge an, so wird das Product sehr unrein und lässt sich schwer rectificiren. Es ist besser, einen Ueberschuss von schwefelweinsaurem Kali zu nehmen, welches keinen andern Nachtheil darbietet, als dass es zum Theil unzersetzt bleibt.

Um das Product zu reinigen, muss man es zuerst fünf- oder sechsmal mit mehreren Volumen destillirtem Wasser stark schütteln. Man lässt es einen Augenblick ruhig stehen, nachher giesst man das oben stehende Wasser ab. Das Thialöl wird nachher in eine Retorte über Chlorcalcium gebracht, mit dem man es eine gewisse Zeit in Berührung lässt und darauf destillirt. Eine solche Rectification wird zwei- oder dreimal wiederholt, nachher wird die Flüssigkeit ganz allein destillirt. Wenn man ein Thermometer in die Retorte bringt, so sieht man, dass das Sieden etwas über 150° C. beginnt und dass die Temperatur allmählig bis auf 200° C. steigt. Hält

Digitized by Google

man mit der Operation an, wenn das Thermometer ungefähr 190° C. erreicht hat, indem man den Rückstand, welcher gelb ist, bei Seite setzt, von Neuem das Product rectificirt, ohne die Temperatur von 180° zu übersteigen, und so nach einander die Producte zu fractioniren fortfährt, so erhält man endlich eine ganz farblose Flüssigkeit, welche bei 149° zu sieden beginnt, bei 151° in völligem Sieden ist und die ganz überdestillirt, ohne dass das Thermometer einen andern Stand als zwischen 151° und 152° zeigt.

Die reine Flüssigkeit bildet ungefähr die Hälfte des ursprünglichen Productes.

Eigenschaften. — Das Thialöl besitzt folgende Eigenschaften: Es ist vollkommen farblos, besitzt einen sehr starken und widrigen Knoblauchgeruch, der sehr leicht Kopfschmerzen erregt, sehr lange anhält und durchdringend ist. Kleidungsstücke von Wolle und Tuch lassen sich, wenn sie einmal denselben angenommen haben, nur sehr schwierig wieder davon befreien.

Sein Geschmack ist Anfangs sehr stark und scharf, nachher etwas süsslich.

An der Luft zersetzt es sich.

Es verbrennt mit einer hellblauen Flamme unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Ein Kaninchen, dem sechs Tropfen davon eingegeben wurden, bekam einige convulsivische Verzuckungen und kauerte eine halbe Stunde lang in einem Winkel. Nach Verlauf von zwei Stunden war es ziemlich wohl.

Das Thialöl ist gegen Reactionspapier neutral.

Bei 151° ist es in völligem Sieden und destillirt, ohne sich zu verändern, über.

Sein specifisches Gewicht ist gleich dem des destillirten Wassers, oder kommt ihm sehr nahe. Nur langsam sinkt es im Wasser unter. Bringt man es auf die Oberfläche desselben, so bleibt es daselbst vermöge der Adhäsion.

Es ist in Wasser nicht sehr löslich, von dem Aether es vollständig abscheidet. In allen Verhältnissen ist es in letzterem und in rectificirtem Alkohol löslich.

Es äussert eine sehr langsame Wirkung auf das Quecksilberoxyd, dem es eine gelbliche Farbe mittheilt.

Seine weingeistige Auflösung giebt mit neutralem essigsaurem Bleioxyd einen weiss-gelblichen Niederschlag und mit dem Aetzsublimate einen weissen flockigen Niederschlag.

Salzsäure verhält sich auf ähnliche Weise wie das Wasser, nur dass das Thialöl auf ihrer Oberfläche schwimmt. Es löst sich in geringer Menge darin auf. Das Gemenge wird beim Erhitzen nicht zersetzt. Die beiden Flüssigkeiten destilliren zusammen über, ohne sich zu verbinden.

Mit wasserhaltiger Schwefelsäure in Berührung gebracht, schwimmt das Thialöl auf ihrer Oberfläche. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es unversehrt. Unter dem Einflusse der Wärme entwickelt sich ein Theil, während ein andrer sich zersetzt, eben so wie die Säure, und schweflige Säure bildet.

Siedende concentrirte Salpetersäure zersetzt es nur unvollkommen. Nach einer lebhaften Reaction erhält man eine farblose Flüssigkeit, die nur noch den Geruch der in Ueberschuss angewendeten Säure hat und mit Baryt eine geringe Menge von Schwefelsäure fällt. Die kalte Säure bewirkt auch eine lebhafte Reaction und eine Entwickelung von salpetriger Säure. Wahrscheinlich bildet sich eine Verbindung von Thialöl mit einer der Sauerstoffsäuren des Stickstoffes. Die Säure würde zum Theil durch Sättigen mit Kali in Freiheit gesetzt werden. Wirklich erscheint beim Zusetzen dieser Basis der Knoblauchgeruch von Neuem ganz identisch mit dem ersteren.

Bringt man Thialöl mit Brom in Berührung, so erhitzt sich die Flüssigkeit stark. Verdünnt man sie mit Wasser, so bleibt sie klar. Beim Erhitzen destillirt sie ohne Rückstand über und giebt eine wässrige Auflösung, welche einen stechenden Geruch, ähnlich dem der Bromwasserstoffsäure besitzt, der aber ein wenig aromatisch und knoblauchartig ist.

Eine wässrige Kaliauflösung, welche so concentrirt als möglich ist, zersetzt das Thialöl nur durch Sieden und in Gegenwart der Luft. Sie verwandelt es sehr langsam in eine milchichte Flüssigkeit.

Diese Angabe der Eigenschaften des Thialöles ist durchaus noch nicht vollständig. Dieser Körper verdient genauer untersucht zu werden, besonders hinsichtlich der Art und Weise, wie er sich gegen Säuren und einige einfache Körper

Digitized by Google

verhält, mit denen er wahrscheinlich in Verbindung tritt. Da ich aber in der Zeit, die ich diesen Untersuchungen widmen konnte, äusserst beschränkt war, so musste ich das tiefere Studium dieser neuen Substanz aufgeben, ohne selbst ihre Sättigungscapacität oder das specifische Gewicht, welches sie als Dampf hat, zu kennen. Meine Absicht ist jetzt, die Zusammensetzung des Thialöles zu zeigen. Die mit demselben angestellte Analyse wurde mit ziemlicher Sorgfalt vorgenommen und schien mir hinlänglich genau, so dass ich die Formel, zu der ich gelangte, als die wirkliche zu geben wage.

Analyse. Ich suchte auf verschiedene Weise die Menge des Schwefels zu bestimmen. Ich nahm in dieser Absicht meine Zuflucht zur siedenden concentrirten Salpetersäure.

Ich brachte Thialöl unter einer tiefen Schicht dieser Säure sowohl als Dampf als auch im flüssigen Zustande in einen Ballon. Ungeachtet der dicken Schicht Säure, welche die Dämpfe durchstreichen mussten, entwich beständig ein Theil unzersetzt. Derselbe Uebelstand trat ein, selbst wenn das Beisammensein der beiden Säuren vor der Anwendung von Hitze sehr verlängert wurde. Ich erhielt ein Product, welches keinen Knoblauchgeruch mehr hatte, und doch fällte ich in beiden Fällen durch salpetersauren Baryt nur eine geringe Menge von Schwefelsäure, welche weit davon entfernt war, den Schwefel, welchen ich hätte erhalten müssen, darzustellen.

Ich versuchte nachher, durch Aetzkali im Ueberschusse die Auflösung des Thialöles in Salpetersäure zu sättigen. Der widrige Geruch erschien wieder, aber sehr schwach. Ich dampfte bis zur Trockne bei einer niedrigen Temperatur ab, nachher glühte ich das Gemenge. Das aufgelöste und mit salpetersaurem Baryt gemengte Product bildete einen reichlichen Niederschlag. Ich erhielt indessen ein unrichtiges Resultat, denn es war bei jedem Versuche verschieden, was davon abhing, dass eine veränderliche Menge Thialöl der Zersetzung entging. Ausserdem war die verhältnissmässige Schwefelmenge bei weitem nicht so stark, als ich vermuthete, und in der That bei weitem nicht so stark als die, welche ich später fand.

Ich nahm gleichfalls vergebens meine Zuflucht zur Zersetzung durch Brom. Aus dem, was ich erwähnte, als ich

Digitized by Google

von den Eigenschaften sprach, erhellt, dass dieses Mittel kein Resultat geben konnte.

Ich musste mich begnügen, die Menge Schwefel bei der Elementar-Analyse blos ungefähr zu bestimmen. Nachdem ich das Verbrennen durch Kupferoxyd bewirkt hatte, blieb der Schwefel als Schwefelmetall zurück. Nachher, als ich durch Salpetersäure und durch langes Sieden alles in der Röhre Zurückbleibende auflöste, oxydirte ich den Schwefel vollständig. Die gebildete Schwefelsäure wurde durch Barytsalz gefällt.

Die Analyse wurde nach Mitscherlich's Methode angestellt. Ich bediente mich seines eigenen Apparates. Die grosse Genauigkeit, mit der die Operation darin vorgenommen werden kann, giebt mir eine grössere Garantie für die Richtigkeit meiner Resultate.

Damit kein Theil Schwefel entweichen konnte, brachte ich in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre mehrere Stücke Kupferblech, welche ich bis zum Rothglühen erhitzte.

Kein Theil der schwefligen Säure war während der Operation entwichen. Das erhaltene Wasser war geruchlos, geschmacklos und völlig neutral.

		Grammen.
Angewandtes Thialöl		0,3750
gab: Wasser	0,2795 Gramme.	
Kohlensäure	0,5341 —	
Schwefelsauren Baryt	1,4310 —	
Diess giebt:		
Wasserstoff	=	0,030997
Kohlenstoff	=	0,147679
Schwefel	=	0,197430
Summe	=	0,376106
Ueberschuss	=	0,001106.
Diess giebt für:		
Thialöl	=	100
Wasserstoff	=	8,266
Kohlenstoff	=	39,381
Schwefel	=	52,648
Summe	=	100,295
Ueberschuss	=	0,295.

Digitized by Google

Wenn man diese Zahlen durch die diesen Körpern entsprechenden Atomengewichte dividirt, so erhält man:

$$S = \frac{52,648}{201,165} : H = \frac{8,266}{6,2398} : C = \frac{39,381}{76,437}$$

oder:

$$S = 0,2617 : H = 1,3247 : C = 0,5152.$$

Nimmt man die geringste Zahl, die des Schwefels, zur Einheit an, so erhält man:

$$S = 1 : H = 5,06 : C = 1,97.$$

Diess giebt genau:

1 Atom Schwefel
5 Atome Wasserstoff
2 Atome Kohlenstoff.

Wenn man jetzt den Rückstand, welcher in der Retorte nach Bereitung des Thialöles vorhanden ist, untersucht, so findet man, wofern man die oben angegebenen angemessenen Mengen angewendet hat, blos schwefelsaures Kali und freien Schwefel. Hieraus kann man schliessen, dass während der Destillation das Metall des Fünffachschwefelkaliums oxydirt wurde, und dass der Kohlenstoff und Wasserstoff, mit einander verbunden, sich mit einem Antheile Schwefel vereinigt haben, während das, was davon übrig blieb, frei wurde. Da aber das schwefelweinsaure Kali 4 Atome Kohlenstoff enthält, so muss man in dem Thialöl gleichfalls 4 Atome Kohlenstoff annehmen, was für die wirkliche Zusammensetzung geben würde:

2 Atome Schwefel
10 Atome Wasserstoff
4 Atome Kohlenstoff.

Seine Formel würde sein: $C_4 H_{10} S_2$.

Man erhält daher für seine Zusammensetzung:

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff	= 39,381	= 39,70
Wasserstoff	= 8,266	= 8,08
Schwefel	= 52,648	= 52,22
	100,295	100,00.

Diess giebt:

1 Atom Thialöl	= 4 C	= 305,748
„	10 H	= 62,398
„	2 S	= 402,330
		= 770,476.

Digitized by Google

Folgerungen. Wenn man einen Augenblick auf die Bildungstheorie des Thialöles zurückgeht und mit Berzelius annimmt, dass das schwefelweinsaure Kali eine Verbindung von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Aethyloxyd ist, so darf man in dem Rückstande der Destillation nur schwefelsaures Kali und freien Schwefel finden, und das Product muss als eine dem Schwefelkalium analoge Verbindung von Aethyl und Schwefel betrachtet werden. Man muss sie Doppelt-Schwefeläthyl nennen. Da der Name Thialöl, welchen ihr Zeise gab, nur provisorisch ist, so gebe ich ihn jetzt auf und nehme den an, welcher mit der Theorie in Uebereinstimmung ist.

Löwig nahm schon in seiner *organischen Chemie* (*Seite 464*) ein Doppel-Schwefeläthyl an, welches man durch Destillation vermittelst Oxaläthers (oxalsauren Aethyloxydes) und Einfachschwefelkaliums erhält, welches wahrscheinlich Doppeltschwefelkalium enthält. Die Eigenschaften, welche er diesem Körper beilegt, sind dieselben, wie die des Doppelt-Schwefeläthyles, das ich so eben analysirt habe; nur sein specifisches Gewicht ist abweichend. Aber in dieser Hinsicht kann man sich leicht irren. Bei 15° C. fand ich das specifische Gewicht dieses Körpers genau gleich dem des Wassers und, wie ich weiter oben bemerkt habe, schwimmt das Doppeltsulfür auf der Oberfläche des Wassers und sinkt nur langsam zu Boden. Ich glaube, man kann diese beiden Schwefeläthyle nur für einen und denselben Körper annehmen, was Löwig's Ansicht begünstigen würde, dass nämlich so viel Aethylsulfüre als Kaliumsulfüre vorhanden sind.

Da das Aethyl als analog dem Kalium betrachtet wird, so müsste es die diesem Metalle entprechenden Verbindungen zeigen. Es existirt ein Kaliumchlorür, ein Kaliumbromür, ein Kaliumjodür u. s. w. Man hat gleichfalls ein Aethylchlorür, ein Aethylbromür und ein Aethyljodür. Man hat fünf Kaliumsulfüre, man sollte daher auch fünf Aethylsulfüre haben. Bei den Beispielen von Analogie, die man zwischen dem Aethyl und Kalium geben kann, findet jedoch die Sonderbarkeit statt, dass, weil man nach dem von mir angewandten Verfahren ein Aethylsulfür erhält, diess allein das Doppeltsulfür ist, und dass eine gewisse Menge Schwefel frei wird, und zwar, man mag das Fünffachschwefelkalium oder das Dreifachschwefelkalium,

Digitized by Google

wie Zeise, anwenden. Diese Thatsache würde für die Theorie sprechen, welche den Aether als ein Aetherinhydrat oder als das Hydrat eines Radicales betrachtet, welches dieselbe Zusammensetzung hat. Dieses Radical kann sich mit mehreren einfachen Körpern verbinden, wie mit dem Chlor, Brom u. s. w., selbst mit dem Sauerstoffe in mehreren Verhältnissen, und Verbindungen geben, welche sich mit Wasser vereinigen. Der Schwefel würde die Stelle des Sauerstoffes einnehmen und ein mit einem Atom Schwefelwasserstoffsäure verbundenes Aetherinsulfür $(C_4 H_8) S + H_2 S$ geben.

Es ist aber die Frage, ob nicht zugleich meine Resultate der von Thénard aufgestellten allgemeinen Ansicht zur Stütze dienen könnten, dass mehrere Wasserstoffsulfüre existiren, so wie der specielleren Meinung, dass man eine aus Schwefel und Wasserstoff gebildete Säure annehmen muss, welche doppelt so viel Schwefel als die Schwefelwasserstoffsäure enthält, und deren Formel $H_2 S_2$, analog der des oxygenirten Wassers, sein würde. Diese Verbindung, mit Aetherin oder einer isomerischen Verbindung vereinigt, gäbe den Körper, welchen ich Doppelt-Schwefeläthyl nenne. Wirklich ist $(C_4 H_8) + (H_2 S_2) = C_4 H_{10} S_2$.

Wenn man endlich die Theorie und die Nomenclatur von Zeise annimmt, so würde das Doppelt-Schwefeläthyl derselbe Körper wie das Mercaptum sein. In Verbindung mit 2 Atomen Wasserstoff gäbe es das Mercaptan $(C_4 H_{10} S_2) + H_2$. Es müsste sich auch mit den Metallen vereinigen können, um verschiedene Mercaptide zu bilden. Die Ansicht, dass das Doppelt-Schwefeläthyl als ein eigenthümliches Radical betrachtet werden müsste, könnte wirklich ihre Bestätigung finden, wenn es gelänge, dasselbe entweder mit den Metallen oder mit dem Brom u. s. w. zu verbinden, was nach dem, was ich über die Eigenschaften dieses Körpers gesagt habe, möglich scheint.

Digitized by Google

LXVIII.

Ueber die Einwirkung des Chloräthers auf Schwefelkalium.

Von

CARL LOEWIG und SALOMON WEIDMANN.

(Von Hrn. Prof. Löwig mitgetheilt.)

1) Verhalten des Chloräthers zu Einfach-Schwefelkalium.

Wird eine weingeistige Lösung von reinem Einfach-Schwefelkalium bei vollkommen abgehaltener Luft mit Chlorätherin zusammengebracht, so färbt sich die Flüssigkeit nach einiger Zeit hellroth, ohne dass sich, auch nach mehreren Wochen, ein Niederschlag bildet. Es scheint sich hierbei ein eigenthümliches Salz, wahrscheinlich ein Schwefelsalz, bestehend aus $C_2 H_4 S + KS$, zu bilden, welches aber kaum von überschüssigem Schwefelkalium und Chlorkalium getrennt werden kann. Wird der Weingeist abdestillirt, so bleibt ein braunes zerfliessendes Salz zurück, welches einen höchst unangenehmen, faulenden Thierstoffen ähnlichen Geruch verbreitet. Beim Erhitzen schwärzt es sich und giebt flüchtige Producte, welche denselben Geruch besitzen, der sich beim Erhitzen des früher beschriebenen Schwefeläthers *) entwickelt. Lässt man die wässrige Auflösung dieses Salzgemenges einige Zeit an der Luft stehen, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der schon in einer wenig erhöhten Temperatur zusammenbackt; er scheint ein Gemenge von Schwefel mit einer organischen Schwefelverbindung zu sein. Wird die Salzlösung mit einer Säure übersättigt, so entwickelt sich Schwefelwasserstoff, und es fällt ein gelblicher Körper zu Boden, der unter der Siedhitze des Wassers zu einem braunen öligen Harze zusammenschmilzt, welches ein Gemenge von Schwefel mit einer organischen Schwefelverbindung ist; die Flüssigkeit nimmt zugleich einen höchst unangenehmen, dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch an, der besonders beim Erwärmen der Flüssigkeit hervortritt. Dieser Geruch rührt von einer flüchtigen Schwefelverbindung her, welche bei der Untersuchung der Einwirkung

*) Pogg. Annal. Bd. XXXXVI, S. 84.

Digitized by Google

des Chloräthering auf Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium beschrieben wird.

Lässt man eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium mit Chloräther in an der Luft stehen, so bildet sich nach und nach ein weisser Niederschlag, und die Flüssigkeit färbt sich nicht so stark, wie bei Abschluss der Luft. Dieser Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Der Niederschlag ist nicht immer von ganz gleicher Beschaffenheit, er ist je nach der Menge von Luft und der längeren oder kürzeren Einwirkung derselben verschieden. Gewöhnlich ist der Niederschlag ein blendend weisses Pulver, welches noch leichter ist als das früher unter dem Namen Vierfach-Schwefelätherin beschriebene, und demselben sonst in allen übrigen Eigenschaften gleicht; bei der trocknen Destillation liefert es ähnliche Producte. Einmal wurde der Niederschlag von einer gelblichen Farbe erhalten; dieser backte schon bei gelinder Wärme zusammen. Lässt man die Luft bei der Bildung dieses Körpers anfänglich nicht in gehöriger Menge einwirken, so bildet sich viel von dem erwähnten Salze, und dann kann die weisse Substanz nicht mehr rein erhalten werden.

Es folgen hier die Analysen von zwei zu verschiedenen Malen bereiteten Quantitäten des weissen Pulvers.

I. Analyse der ersten Portion.

1) 0,168 Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

Kohlensäure	0,221	=	Kohlenstoff	0,0611
Wasser	0,088	=	Wasserstoff	0,0098.

2) 0,272 gaben:

Kohlensäure	0,354	=	Kohlenstoff	0,0979
Wasser	0,155	=	Wasserstoff	0,0172.

In 100 Theilen fanden sich also:

	1.	2.
Kohlenstoff	36,37	35,99
Wasserstoff	5,83	6,32.

3) 0,255 Substanz, mit Salpeter und kohlensaurem Kali in einer Verbrennungsröhre behandelt, gaben 1,075 schwefelsauren Baryt = 0,1483 oder 58,16 Proc. Schwefel.

Digitized by Google

II. Analyse einer andern Portion.

1) 0,280 Substanz gaben:

Kohlensäure	0,404	=	Kohlenstoff	0,1117
Wasser	0,165	=	Wasserstoff	0,0183.

2) 0,252 gaben:

Kohlensäure	0,350	=	Kohlenstoff	0,0968
Wasser	0,151	=	Wasserstoff	0,0168.

In 100 Theilen ergaben sich also:

	1.	2.
Kohlenstoff	39,89	38,61
Wasserstoff	6,54	6,66.

3) 0,303 gaben 1,165 schwefelsauren Baryt = 0,1607 oder 53,04 Proc. Schwefel.

Diese Analysen zeigen, dass, wenn eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium unter dem Zutritte der Luft auf Chloräther in wirkt, eine Substanz von der Zusammensetzung $C_2 H_4 S$ gebildet wird, welche aber, nach den schon oben berührten Umständen, oft mit kleinen Mengen von anderen Substanzen (Schwefel und $C_2 H_4 S_2$) verunreinigt sein kann.

	Erste Portion.		Zweite Portion.			Ber.	
	1.	2.	1.	2.			
Kohlenstoff	36,37	35,99	39,89	38,61	C_2	152,87	40,33
Wasserstoff	5,83	6,32	6,54	6,66	H_4	24,96	6,58
Schwefel	58,16	58,16	53,04	53,04	S	201,16	53,09
	100,36	100,47	99,47	98,31		378,99	100,00

Aus der Vergleichung der verschiedenen Schwefelverbindungen, welche das Aetherin bilden kann, geht hervor, dass sein Atomgewicht nur halb so gross angenommen werden muss, als es früher der Fall war, nämlich $C_2 H_4$. Die so eben beschriebene Verbindung ist dann Einfach-Schwefelätherin $C_2 H_4 + S$, und die früher als Vierfach-Schwefelätherin beschriebene ist Zweifach-Schwefelätherin $C_2 H_4 + S_2$.

2) Verhalten des Chloräthers zu Dreifach-Schwefelkalium.

Eine weingeistige Lösung von Dreifach-Schwefelkalium und Chloräther in geben bei abgehaltener Luft einen gelblichen Niederschlag, welcher sich nach und nach zu einer zusammenhängenden Masse vereinigt, ähnlich geronnenem Eiweiss. Die

Digitized by Google

darüberstehende Flüssigkeit färbt sich röthlich und scheint von demselben Salze zu enthalten, das bei der Einwirkung des Chloräthering auf Einfach-Schwefelkalium entsteht. Der Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und im Wasserbade getrocknet. Er wird hierbei etwas weich, sintert zusammen, färbt sich dunkler gelb, nimmt einen Glanz an und wird elastisch, wie Kautschuk. Beim Erwärmen verbreitet er einen sehr stechenden, die Augen reizenden Geruch. Er kann über 100° geschmolzen werden, sein Schmelzpunct und die Temperatur, bei der er sich zersetzt, liegen aber sehr nahe; er liefert bei der Zersetzung ähnliche Producte, wie die vorhin beschriebene Verbindung.

1) 0,335 dieser Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:
Kohlensäure 0,156 = Kohlenstoff 0,0431
Wasser 0,067 = Wasserstoff 0,0074.

2) 0,328 gaben:
Kohlensäure 0,143 = Kohlenstoff 0,0395
Wasser 0,075 = Wasserstoff 0,0083.

3) 0,294 mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben:
Kohlensäure 0,130 = Kohlenstoff 0,0359
Wasser 0,060 = Wasserstoff 0,0067.

In 100 Theilen sind also:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	12,57	12,04	12,21
Wasserstoff	2,21	2,53	2,28.

Die Bestimmung des Schwefels in dieser Verbindung kann kaum mit kohlensaurem Kali und Salpeter in einer Verbrennungsröhre vorgenommen werden, weil beim Abbrennen von ganzen Stückchen der Verbindung die Masse gewöhnlich aus der Röhre herausgeworfen wird. Sie wurde in einer Röhre durch glühenden Kalk zersetzt und dann wurde in diesem der Schwefel bestimmt.

4) 0,242 Substanz gaben 0,127 schwefelsauren Kalk = 0,0301 Schwefel, und 1,280 schwefelsauren Baryt = 0,1766 Schwefel, also im Ganzen 0,2067 oder 85,41 Proc. Schwefel.

100 Theile dieser Verbindung enthalten demnach:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	12,57	12,04	12,21
Wasserstoff	2,21	2,53	2,28
Schwefel	85,41	85,41	85,41
	100,19	99,98	99,90.

Diess entspricht der Formel $C_2 H_4 S_5$; diese Verbindung ist also Fünffach-Schwefelätherin.

		Berechnet.
2 At. Kohlenstoff	152,87	12,90
4 At. Wasserstoff	24,96	2,11
5 At. Schwefel	1005,82	84,99
	1183,65	100,00.

Bei der Einwirkung des Chlorätherins auf Dreifach-Schwefelkalium sollte der gewöhnlichen Voraussetzung nach eine Verbindung von 1 Atom Aetherin ($C_2 H_4$) mit 3 Atomen Schwefel entstehen. Es scheinen aber zwei Atome Dreifach-Schwefelkalium bei der Einwirkung des Chlorätherins sich in Einfach- und Fünffach-Schwefelkalium zu zerlegen. Das Einfach-Schwefelkalium giebt dann ohne Zweifel Veranlassung zur Bildung der rothen Flüssigkeit, indem sich $C_2 H_4 S + K S$ bildete. Es wäre wohl möglich, dass das Dreifach-Schwefelkalium ebenfalls ein Salz darstellt, bestehend aus $K S + K S_5$.

3) Verhalten des Chlorätherins zum Fünffach-Schwefelkalium.

Chlorätherin giebt, bei abgehaltener Luft, mit einer weingeistigen Lösung von Fünffach-Schwefelkalium nach einiger Zeit denselben Niederschlag wie mit Dreifach-Schwefelkalium; die darüberstehende Flüssigkeit färbt sich aber nicht roth, sondern wird farblos, wenn das Fünffach-Schwefelkalium nicht im Ueberschuss vorhanden war, welches sonst die Flüssigkeit gelb färbt. Die Identität des so erhaltenen Stoffes mit dem aus Dreifach-Schwefelkalium erhaltenen, dem er in allen äusseren Eigenschaften gleicht, wurde durch die Analyse bestätigt.

1) 0,267 Substanz, mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt, gaben:

Kohlensäure 0,123 = Kohlenstoff 0,0340

- Wasser 0,051 = Wasserstoff 0,0057.

2) 0,492, mit Kupferoxyd verbrannt, das Ende der Verbrennungsröhre enthielt etwas chlorsaures Kali, gaben:

Digitized by Google

Kohlensäure 0,232 = Kohlenstoff 0,0340
Wasser 0,098 = Wasserstoff 0,0109.

In 100 Theilen sind also:

	1.	2.
Kohlenstoff	1,273	13,03
Wasserstoff	2,14	2,22.

3) 0,361 Substanz, in einer Röhre über glühenden Kalk und Salpeter geleitet, gaben 0,120 schwefelsauren Kalk = 0,0289 Schwefel und 2,010 schwefelsauren Baryt = 0,2773 Schwefel, also im Ganzen 0,3062 oder 84,82 Proc. Schwefel.

100 Theile dieser Substanz enthalten demnach:

	1.	2.
Kohlenstoff	12,73	13,03
Wasserstoff	2,14	2,22
Schwefel	84,82	84,82
	99,69	100,07.

Rauchende Salpetersäure löst das Fünffach-Schwefelätherin unter Entwickelung von salpetriger Säure und Stickoxydgas auf. Verdünnte Salpetersäure wirkt langsamer; es bleibt, auch nachdem die Einwirkung durch Wärme unterstützt worden ist, ein Skelett von Schwefel zurück, welches nur schwierig vollständig aufgelöst werden kann. Die Lösung enthält Schwefelsäure und Sulfätherinschwefelsäure, dieselbe Säure, welche durch Oxydation des Doppelt-Schwefelätherins mit Salpetersäure entsteht, wie folgende Analysen zeigen.

0,254 sulfätherinschwefelsaurer Baryt, welcher aus Fünffach-Schwefelätherin auf dieselbe Weise dargestellt wurde wie aus Doppelt-Schwefelätherin, gaben:

1) 0,160 schwefelsauren Baryt = 0,105 oder 41,34 Proc. Baryt.

2) 0,230 schwefelsauren Baryt

0,230 + 0,160 = 0,390 schwefelsauren Baryt = 0,0538, oder 21,18 Proc. Schwefel.

Sulfätherinschwefelsaurer Baryt:

$$\dot{Ba}\,\ddot{S} + C_2\,H_4\,S_{1/2}\,\ddot{S} + Aq.$$

enthält in 100 Theilen:

Digitized by Google

	Gefunden.	Berechnet.
Kohlenstoff		6,52
Wasserstoff		1,59
Sauerstoff		29,77
Schwefel	21,18	21,41
Baryt	41,34	40,71
		100,00.

Von Kalilösung wird das Fünffach-Schwefelätherin, selbst nach längerem Kochen, nicht angegriffen. Es wird keine Spur Schwefel aufgelöst.

Die verschiedenen Verbindungen des Schwefels mit Aetherin sind in Chorätherin und in einem Gemenge von Weingeist mit Chlorätherin etwas löslich.

4) Verhalten des Doppelt-Schwefelätherins zu Chlor und Brom.

Trocknes Chlorgas färbt das Doppelt-Schwefelätherin anfangs grünlich, bei längerer Einwirkung schmilzt es zu einer dunkelgrünen Flüssigkeit, welche zuletzt schwarz und dick wird; zugleich bildet sich Salzsäure und Chlorschwefel, welcher abdestillirt werden kann.

Chlorwasser wirkt nur sehr langsam auf Doppelt-Schwefelätherin ein, es wird nämlich ein Theil desselben in eine in Wasser lösliche Substanz verwandelt. Die vollständige Auflösung desselben konnte aber auch nach Monate langer Einwirkung des Chlorwassers nicht erreicht werden. Wird die so erhaltene Lösung, welche Salzsäure enthält, zur Entfernung derselben im Wasserbade eingedampft und nach vollständiger Entfernung derselben der Rückstand wieder mit Wasser verdünnt und mit kohlensaurem Baryt gesättigt, so erhält man ein leicht lösliches Barytsalz, welches eine schwefelhaltige organische Säure enthält; es wurde nicht weiter untersucht.

Trocknes Brom verwandelt das Doppelt-Schwefelätherin in eine dunkelgrüne Flüssigkeit, zugleich bilden sich Bromwasserstoffsäure und Bromschwefel. Das vollständig mit Brom zersetzte Schwefelätherin giebt bei der Behandlung mit einer Kalilösung, nachdem der Bromschwefel grösstentheils abdestillirt ist, eine ölige flüchtige Flüssigkeit, welche einen unangenehmen süsslichen Geruch besitzt. Durch Behandlung mit Kali

Digitized by Google

ist sie aber kaum rein zu erhalten, da der Schwefel, welcher durch Zersetzung des Bromschwefels entsteht, von derselben aufgelöst wird und dann durch Kali nicht vollständig gelöst werden kann. Brom scheint diesen Körper, auch unter Mitwirkung von Wasser, nicht weiter zu zersetzen, wodurch er wahrscheinlich von Schwefel gereinigt werden kann.

5) Verhalten des Chlorätherins zu Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium.

Wird eine weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium bei abgehaltener Luft mit Chlorätherin zusammengebracht, so bildet sich bald eine grosse Menge Krystalle von Chlorkalium; sonst wird nichts abgeschieden, die Flüssigkeit bleibt farblos und nimmt einen höchst unangenehmen Geruch an. Bei der Destillation derselben entweicht etwas Schwefelwasserstoff, und es destillirt eine weingeistige Flüssigkeit, welche, nachdem der Schwefelwasserstoff durch ein wenig essigsaures Bleioxyd entfernt worden ist, einen sehr unangenehmen, dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch besitzt. Diese weingeistige Lösung giebt nach dem Verdünnen mit Wasser in Eisenoxydsalzen einen grünen, in Kupferoxydsalzen einen blauen, in Bleioxydsalzen einen schwefelgelben Niederschlag, welcher aber nach einiger Zeit weiss wird. Silbersalze werden gelb, Sublimat weiss, Chlorgold und Chlorplatin gelb niedergeschlagen. Wasser scheidet aus der weingeistigen Lösung nichts aus, an der Luft wird sie nach einiger Zeit milchiht.

Die Bleiverbindung dieses Körpers gab bei der Analyse folgende Resultate:

1) 0,333, mit Kupferoxyd verbrannt, gaben:

Kohlensäure 0,105 = Kohlenstoff 0,0290
Wasser 0,051 = Wasserstoff 0,0057.

In 100 Theilen:

Kohlenstoff 8,71
Wasserstoff 1,71.

2) 0,293 gaben nach dem Glühen mit kohlensaurem Kali und Salpeter:

a) 0,213 schwefelsaures Bleioxyd = 0,1455 Blei und 0,0226 Schwefel.

b) 0,295 schwefelsauren Baryt = 0,0407 Schwefel.

Digitized by Google

c) 0,079 schwefelsaures Bleioxyd = 0,0539 Blei.
0,1455 + 0,0539 = 0,1994 oder 68,05 Proc. Blei.
0,0226 + 0,0407 = 0,0633 oder 21,60 Procent Schwefel.

100 Theile dieser Verbindung enthalten demnach:

Kohlenstoff	8,71
Wasserstoff	1,71
Schwefel	21,60
Blei	68,05
	100,07,

entsprechend:

		Berechnet.
2 At. Kohlenstoff	152,87	8,16
4 At. Wasserstoff	24,96	1,33
2 At. Schwefel	402,33	21,46
1 At. Blei	1294,50	69,04
	1874,66	99,99.

Die rationelle Formel dieser Verbindung ist:

$$Pb\,S + (C_2\,H_4)\,S.$$

Die flüchtige Verbindung, aus der dieses Schwefelsalz gebildet wurde, ist daher $C_2\,H_4\,S + H_2\,S$; sie kann demnach Schwefelwasserstoff-Schwefelätherin genannt werden und ist eine dem Mercaptan entsprechende Verbindung.

Nachdem die so eben beschriebene Verbindung, der Weingeist und das nicht zersetzte Chloräther in abdestillirt worden sind, setzt sich im Rückstande eine ölige Flüssigkeit ab, welche beim Erkalten fest wird. Diess ist dieselbe Substanz, welche früher einmal bei der Bereitung von Doppelt-Schwefeläther in erhalten worden war *). Die damals angegebene Zusammensetzung

$$C_4\,H_{10}\,S_4$$

könnte jetzt vielleicht auf die Formel

$$C_2\,H_4\,S_2 + (C_2\,H_4\,S + H_2\,S)$$

zurückgeführt werden. Dieser Körper entsteht wahrscheinlich durch den Einfluss der nicht ganz abgehaltenen Luft, welche einen Theil des Wasserstoffs der vorhergehenden Verbindung oxydirt.

*) Pogg. Annal. Bd. XXXXVI. S. 91.

Digitized by Google

Ueberlässt man die weingeistige Lösung von Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium und Chloräther in dem Einflusse der Luft, so bildet sich neben Chlorkalium ein weisser flockiger Niederschlag, welcher in gelinder Wärme schmilzt und ein Gemenge des so eben beschriebenen Stoffes mit Doppelt-Schwefeläther ist.

Diese Untersuchungen zeigen auf das Bestimmteste, dass die Formel des Aetherins $C_2 H_4$ und nicht $C_4 H_8$ ist. Das Aetherin verhält sich in seinen Verbindungen zum Schwefel ganz wie Kalium. Aus demselben Grunde ist das Chloräther nicht, mit Regnault, mit

$$C_4 H_6 Cl_2 + Cl_2 H_2$$

zu bezeichnen, sondern dasselbe besteht aus $C_2 H_4 + Cl_2$. Die Verbindung $C_4 H_6 Cl_2$ entsteht durch Zersetzung der ersten, und das Radical $C_4 H_6$ ist nicht schon im Chloräther enthalten.

LXIX.

Zur Geschichte der Weinsteinsäure.

Von

E. SOUBEIRAN und H. CAPITAINE.

(Journ. d. Pharm., December 1839. S. 737.)

Dumas's und Liebig's merkwürdige Beobachtung, dass der Brechweinstein in der Wärme zwei Aequivalente Wasser mehr als die andern weinsteinsauren Salze verliert, gab Versuchen einige Wichtigkeit, welche in der Absicht angestellt wurden, zu sehen, ob nicht derselbe Charakter den weinsteinsauren Salzen zukommt, welche eine der des weinsteinsauren Doppelsalzes von Kali und Antimon analoge Zusammensetzung haben. Es liess sich hoffen, dass diese Untersuchung einiges Licht über die wirkliche Zusammensetzung der Weinsteinsäure verbreitete, da die Versuche der beiden Chemiker die Zusammensetzung dieser Säure gänzlich in Zweifel gestellt hatten.

Weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali.

Unsere ersten Versuche führten auf das weinsteinsaure

Digitized by Google

Eisenoxyd-Kali, ein bis jetzt sehr wenig bekanntes Salz, dessen chemische Geschichte nicht ohne Interesse ist.

Wir kennen nur eine einzige Analyse des weinsteinsauren Eisenoxyd-Kali's. Das ist die von Philips, welcher darin 2 At, Weinsteinsäure, 1 At. Kali und ½ At. Eisenoxyd verbunden fand. Der Sauerstoff des Letztern verhielt sich zu dem des Kali's wie 1,5 : 1. Unsere Versuche werden zeigen, dass Philips mit einem mit Eisen noch nicht gesättigten Salze gearbeitet hat.

Um das weinsteinsaure Eisenoxyd-Kali zu bereiten, muss man reines doppeltweinsteinsaures Kali und gleichfalls ganz reines Eisenoxydhydrat in Wasser einrühren. Man digerirt das Ganze bei einer Temperatur von 50° bis 60° C. 24 bis 36 Stunden lang, indem man es von Zeit zu Zeit schüttelt. Man filtrirt, um den Ueberschuss von Eisenoxydhydrat abzuscheiden, und dampft bei einer gelinden Wärme ab. Es ist vortheilhaft, diese Abdampfung im Trockenofen auf Tellern vorzunehmen. Man erhält alsdann das Salz in Gestalt glänzender Schuppen von fast schwarzbrauner Farbe, welche rubinroth erscheinen, wenn man sie zwischen das Auge und das Licht bringt.

Um dieses Salz zu analysiren, wurde es, nachdem es gepulvert und bei einer Temperatur von 100° in Liebig's Trokkenapparate so lange getrocknet worden war, dass es nichts mehr von seinem Gewichte verlor, durch Hitze zersetzt, und das Kali wurde als schwefelsaures Salz, so wie das Eisen als Eisenoxyd bestimmt. Zu diesem Zwecke wurde eine bekannte Gewichtsmenge des Salzes vorsichtig geglüht. Das Product des Glühens wurde in Wasser eingerührt und mit Schwefelsäure übersättigt. Es wurde ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak zugesetzt, darauf filtrirt und abgedampft, um das Gewicht des schwefelsauren Kali's zu finden. Die Menge des Eisenoxydes wurde dadurch gefunden, dass das Filter, auf dem es sich befand, verbrannt, die Asche mit Salpetersäure benetzt, und von Neuem bis zum Rothglühen erhitzt wurde. Die Menge der Weinsteinsäure ergab sich aus dem Unterschiede zwischen der Menge der angewandten Substanz und dem des erhaltenen Kali's und Eisenoxydes.

1) 3,355 Gr. Salz, bei 100° getrocknet, gaben:

Eisenoxyd	1,044 oder 31,11 p.C.

Digitized by Google

Schwefelsaures Kali 1,178,
oder Kali 0,637 oder 18,98 p.C.

3,017 Grm. desselben Salzes, gleichfalls bei 100° getrocknet, gaben:

Eisenoxyd 0,920 oder 30,49 p.C.
Schwefelsaures Kali 1,018,
oder Kali 0,550 oder 18,23 p.C.

Diese analytischen Resultate entsprechen folgender Zusammensetzung:

1 Atom Eisenoxyd Fe_2O_3	=	978,41	oder 30,29
1 Atom Kali KO	=	589,92	18,26
1 Atom Weinsteinsäure $C_8H_8O_{10}$	=	1661,42	51,45
		3229,75	100,00.

Diess ist die Zusammensetzung des Brechweinsteins ohne Krystallwasser. Das Antimonoxyd ist durch Eisenoxyd ersetzt.

Unsere Versuche zur Bestimmung der Menge Wasser, die das weinsteinsaure Eisenoxyd-Kali bei einer Temperatur über 100° verlieren könnte, gaben uns nicht das gewünschte Resultat; sie zeigten uns aber eine merkwürdige Eigenschaft dieses Salzes. Erhitzt man es bei einer nicht 130° C. übersteigenden Temperatur, so wird das Eisenoxyd reducirt und es entwickelt sich zugleich Wasser und Kohlensäure. Wenn man alsdann das Salz wieder mit Wasser behandelt, so setzt sich eine gewisse Menge schwarzer, eisenhaltiger Substanz ab. Sie entspricht der Menge des zersetzten Salzes.

Diese leichte Zersetzung des weinsteinsauren Eisenoxyd-Kali's macht es ganz ungeeignet zur Aufklärung der Frage, die wir uns vorgelegt hatten. Sie giebt uns den Schlüssel zu einer praktischen Thatsache, die allen denen, welche dieses Salz unter den Händen gehabt haben, wohl bekannt ist, dass nämlich, wenn man bei freiem Feuer eine Auflösung des weinsteinsauren Eisenoxyd-Kali's abdampft, oft das getrocknete Salz sich nicht im Wasser auflöst. Diess hängt davon ab, dass während des Trocknens die Temperatur auf eine zur theilweisen Desoxydation des Eisens hinreichende Höhe gestiegen ist.

Diese leichte Zersetzung des im Salze enthaltenen Eisenoxyd-Kali's zeigte sich noch merkwürdiger, als wir versuchten, ein weinsteinsaures Doppelsalz zu erzeugen, in dem der

Digitized by Google

Sauerstoff des Kali's dem des Eisenoxydes gleich oder doppelt so gross sein sollte. Wir brachten die zur Erzeugung jedes der gesuchten Salze erforderlichen Mengen von Weinstein und Eisenoxydhydrat in zwei Kolben zum Sieden. Anfangs hatte sich die Flüssigkeit stark gefärbt, indem sie Eisen aufnahm; nachher verlor sie plötzlich fast ihre ganze Farbe, während ein kaum gefärbter Absatz auf dem Boden des Gefässes sich zeigte. Dieser Absatz war weinsteinsaures Eisenoxydul. Er entstand aus der theilweisen Reduction des Eisenoxydes durch die Elemente der Weinsteinsäure. Wir erhielten dasselbe Phänomen wieder, indem wir ein Gemenge von Weinstein und von weinsteinsaurem Eisenoxyd-Kali sieden liessen, und sogar, wenn wir eine Auflösung dieses letztern Salzes in völlig reinem Zustande anhaltend kochen liessen. Man sieht jetzt, warum wir empfohlen haben, das weinsteinsaure Eisenoxyd-Kali bei einer Temperatur von 50° bis 60° zu bereiten, und man kann sich erklären, wie mit einem Ueberschusse von Eisenoxydhydrat Auflösungen erhalten werden können, welche nicht mit Eisen gesättigt sind. Wahrscheinlich ist diess Philips begegnet. Wir beobachteten diess, als diese Eigenschaft uns noch nicht bekannt war, bei den ersten Versuchen, wobei jede Operation uns gewissermaassen ein Salz von verschiedener Zusammensetzung gab.

Borax-Weinstein.

Der Borax-Weinstein (löslicher Weinstein) hat, wenn er vollkommen mit Borsäure gesättigt ist, eine Zusammensetzung entsprechend der des Brechweinsteines und des weinsteinsauren Eisenoxyd-Kali's, wenn sie bei 100° getrocknet sind. Der Sauerstoff der Borsäure beträgt das Dreifache von dem des Kali's. Da man bei diesem Salze nicht zu fürchten hat, dass eine allzuleichte Reduction der Borsäure die Versuche hindert, so versuchten wir zu bestimmen, ob der lösliche Weinstein sich nicht in der Hitze auf dieselbe Weise wie der Brechweinstein verhält. Wir bemerkten bald, dass man ihn bis zu einer Temperatur von 285° C. erhitzen kann, ohne dass er eine Veränderung erleidet. Man findet ihn nach diesen Versuchen eben so löslich in Wasser, als er es vor dem Erhitzen war.

I. 5,642 Grm. löslicher Weinstein, bei 100° getrocknet und nachher bei 280° erhitzt, verloren:

Wasser	0,464 Grm. oder 8,227 p.C.

Digitized by Google

II. 3,535 Grm. von einem andern löslichen Weinstein verloren:

Wasser 0,285 Grm. oder 8,06 p.C.

III. 2,872 Grm. eines dritten löslichen Weinsteins verloren:

Wasser 0,230 Grm. oder 8,008 p.C.

Angenommen, dass der Verlust bei dem löslichen Weinstein wie bei dem Brechweinstein 2 Aequivalente Wasser betragen müsste, so würde der Verlust 8,37 Procent sein, und der lösliche Weinstein kann in dieser Beziehung dem Brechweinstein *) gleichgestellt werden.

Gern hätten wir noch andre Beobachtungen bei analogen weinsteinsauren Salzen angestellt. Es würde interessant gewesen sein, zu sehen, wie sich das einfache weinsteinsaure Antimonoxyd verhält. Es wollte uns aber nicht gelingen, dieses Salz im reinen Zustande zu erhalten. Die in den chemischen Werken angegebenen Verfahrungsarten erfüllen keineswegs ihren Zweck. Am besten gelang es uns noch, wenn wir eine Auflösung von Weinsäure mit Antimonoxyd sättigten, concentrirten und mit starkem Alkohol fällten. In diesem Falle aber entsteht gewiss noch ein Gemenge von Salzen in verschiedenem Zustande der Sättigung, und bei jeder Operation zeigte die Analyse in dem Producte verschiedene Mengen von Antimonoxyd. Wir haben zwar dargethan, dass dieses Salz, bei

---

*) Ich erhielt bei meinen früheren Versuchen sogleich einen vollkommen mit Borsäure gesättigten löslichen Weinstein. Dieses Mal hatten wir mit den grössten Schwierigkeiten bei Bereitung des reinen Salzes zu kämpfen. Setzt man das Waschen mit Alkohol nicht lange genug fort, so bleibt Borsäure beigemengt zurück. Setzt man das Waschen zu lange fort, so wird der lösliche gereinigte Weinstein zersetzt, indem ihm ein Theil der dazu gehörigen Borsäure entzogen wird. Das Beste ist, eine concentrirte Auflösung von löslichem Weinstein durch Alkohol zu fällen, Hitze anzuwenden und zu erwärmen, während man die niederfallende weichliche Substanz zerreibt. Zwei bis drei solcher Operationen reichen hin. Da der lösliche Weinstein nicht krystallisirbar ist und da seine Charaktere dem Anscheine nach durchaus nicht verändert werden, weder durch den Mangel noch durch den Ueberschuss von Borsäure, so kann man seine Reinheit nur durch die Analyse vermittelst chromsauren Bleioxydes, oder durch Bestimmung der Wassermenge erkennen, die er bei Erhöhung der Temperatur verliert.

Soubeiran.

Digitized by Google

100° getrocknet, eine neue Menge Wasser verliert, wenn man seine Temperatur bis auf 250° steigert. Da wir aber nur mit gemengten Producten zu thun hatten, so hielten wir es für unnöthig zu bestimmen, wie viel dieser Verlust betrug.

Der Verlust von 2 Atomen Wasser, welche der Brechweinstein beim Erhitzen bei 250° erleidet, leitete nothwendig die Chemiker, welche ihn in dieser Hinsicht beobachtet haben, auf den Schluss, dass er die Säure C_8 H_8 O_{10} nicht enthalten kann. Es handelte sich darum, zu wissen, woher das Wasser entsteht, welches sich bei dieser Temperatur abscheidet. Liebig hat zwei Hypothesen aufgestellt. Nach der einen, welche er als unwahrscheinlich betrachtet, wäre dieses Wasser in der Weinsteinsäure fertig gebildet enthalten und hätte sich bei 250° abgeschieden. Nach der andern wäre ein Theil des Antimonoxydes reducirt worden, indem er mit dem Wasserstoff der Säure das bei dem Versuche entstehende Wasser bildete. Liebig giebt dieser theilweisen Reduction des Antimonoxydes den Vorzug, und er schloss darauf, dass man die wirkliche Anwesenheit einer im metallischen Zustande in Verbindung mit einer Sauerstoffsäure enthaltenen Basis nicht mehr für eine Hypothese ansehen dürfe.

Diese theilweise Reduction des Antimonoxydes, bei der zwei Drittel vom Antimon als Metall in eine Verbindung eingehen würden, während das übrige Drittel als Oxyd zurückbliebe, scheint keine grosse Wahrscheinlichkeit für sich zu haben. Die Versuche selbst sind ihr nicht günstig. Denn wenn man die Zersetzung des Brechweinsteines oder des löslichen Weinsteines mit Behutsamkeit vollends bewirkt, und so, dass man blos die organische Substanz verkohlt, so findet man wirklich, dass in dem Rückstande Antimon, vielleicht metallisches, zurückbleibt, welches sich in verdünnten Säuren nicht auflöst, aber in dem kohligen Rückstande, den der lösliche Weinstein giebt, ist es unmöglich, eine Spur von Bor zu entdecken, weil dieser Körper schwieriger reducirbar ist als das Antimonoxyd.

Liebig betrachtet die Bildung der Oxalsäure und der wasserhaltigen Essigsäure bei der Zersetzung eines weinsteinsauren Salzes durch einen Ueberschuss von Aetzkali als einen ganz schlagenden Beweis gegen die Präexistenz der 2 At. Was-

Digitized by Google

ser, welche sich aus dem Brechweinsteine abscheiden. Wenn man annimmt, sagt Liebig, dass die Weinsteinsäure 2 Atome fertig gebildetes Wasser enthält, so ist man auch zu der Annahme genöthigt, dass die als wasserfrei betrachtete Essigsäure entweder 1 Atom Wasser enthält, oder dass sie sich durch Hinzutreten eines Atomes Wasser bildet, welches in einen Zustand übergeht, worin es durch Basen nicht mehr ausgetrieben werden kann.

Liebig hielt es, wie man sieht, für unthunlich, anzunehmen, dass die Elemente des Wassers, welche als Wasser in der Weinsteinsäure existiren, sich, indem sie in die Essigsäure übergehen, in einem andern chemischen Zustande darin befinden können. Diess darf jedoch bei einer so starken Molecülärstörung, wie die ist, welche die Umwandlung der Weinsteinsäure in zwei verschiedene Säuren herbeiführt, nicht in Erstaunen setzen.

Wir wollten blos zeigen, dass die theoretische Reduction des Antimonoxydes, sowie die der Borsäure, kein zur Erklärung der Thatsachen durchaus nothwendiges Phänomen sind.

Man kann auf eine eben so einfache als leichte Weise die Zusammensetzung der Weinsteinsäure und der weinsteinsauren Salze darstellen, indem man als Aequivalent der Säure feststellt

$$C_8\ H_4\ O_8$$

und annimmt, dass sich diese Säure immer mit 2 Aequivalenten Basis, Wasser oder Metalloxyd, vereinigt, wovon zwei Aequivalente stärker als die andern zurückgehalten werden.

Stellen wir durch T die Weinsteinsäure $C_8\ H_4\ O_8$ dar, so erhalten die weinsteinsauren Salze folgende Zusammensetzung:

$T + 2\ H_2O + H_2O\ H_2O$ = krystallisirte Weinsteinsäure.
$T + 2\ H_2O + H_2O\ KO$ = gereinigter Weinstein.
$T + 2\ H_2O + KO\ KO$ = neutrales weinsteinsaures Kali.
$T + 2\ H_2O + KO\ NaO$ = Seignettesalz.
$T + 2\ H_2O + PbO\ PbO$ = weinsteinsaures Bleioxyd.

Die bekannten basischen Salze sind folgende:

$T + 2\ H_2O + KOSb_2O_3$ = bei 100° getrockneter Brechweinstein.
$T + 2\ H_2O + KOFe_2O_3$ = weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali.
$T + 2\ H_2O + KOBO_3$ = löslicher Weinstein.

Wenn man, nach dem Trocknen dieser basischen Salze bei

Digitized by Google

100°, fortfährt, sie zu erhitzen, so wird das Krystallwasser ausgetrieben, aber wegen des Ueberschusses der Basis, erhält sich die Zusammensetzung der weinsteinsauren Salze. Man kann es sich dann leicht erklären, warum die basischen weinsteinsauren Salze die einzigen sind, welche 2 Atome Wasser in der Wärme verlieren können, da die andern keine Basis enthalten, welche sie ersetzen könnte. Diese Theorie kann eben so wenig als jede andere Anspruch darauf machen, als der wirkliche Ausdruck der Erscheinungen betrachtet zu werden. Wenigstens hat sie aber doch den Vortheil, auf eine einfache Weise den durch Versuche erhaltenen chemischen Resultaten hinsichtlich der Weinsteinsäure und der weinsteinsauren Salze zu entsprechen.

Bei unsern Untersuchungen wollten wir durch directe Wirkung des Weinsteins auf Antimonoxyd das basische Salz erhalten, das nach dem Vermuthen einiger Chemiker in der Mutterlauge des Brechweinsteins existirt. Wir stellten in dieser Hinsicht folgende Versuche an:

Wir liessen vierzig Stunden lang in einem Kolben 1 Aequivalent Weinstein (24,64 Grm.) und 2 Aequivalente Antimonoxyd (38,26 Grm.) in 400 Grm. Wasser sieden. Blos die Hälfte des Antimonoxydes löste sich auf, und die Flüssigkeit gab uns bis zuletzt gewöhnlichen Brechweinstein.

Die Erzeugung des nicht basischen weinsteinsauren Antimonoxyd-Kali's gelang uns eben so wenig. Die Flüssigkeit gab uns immer abgesonderte Krystalle von Weinstein und Brechweinstein.

LXX.

Ueber das Terpentinöl.

Von

DEVILLE.

(*Compt. rend. Tom. IX, p. 704.*)

I.

Deville findet, dass das Terpentinöl zwei Oele liefert, welche dieselbe chemische Zusammensetzung, dieselbe Dichtigkeit im dampfförmigen und flüssigen Zustande besitzen, wie

Digitized by Google

auch denselben Kochpunct. Sie haben dieselben Verwandtschaften, verbinden sich beide mit der Chlorwasserstoffsäure, jedoch zu Verbindungen von ungleicher Beständigkeit. Die eine derselben stellt den künstlichen Campher dar, aus welchem die Säure schwieriger als aus der andern flüssigen Verbindung abgeschieden werden kann. Der Verfasser hat bemerkt, dass das rohe Terpentinöl, wenn es mit Chlorwasserstoffsäure behandelt wird, wie Jedermann weiss, diese beiden Verbindungen liefert; er fügt aber hinzu, dass, wenn man die ersten Krystalle von dem nicht krystallisirbaren Theile abscheidet und diesen der freien Luft aussetzt, sich von Neuem Krystalle bilden und dass, wenn man diese Operation öfter wiederholt, man endlich fast das ganze Oel in krystallisirten künstlichen Campher umwandeln kann.

Indem der Verf. das Terpentinöl mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd behandelte, überzeugte er sich, dass der grösste Theil des Oeles sich in einen nicht flüchtigen Körper verwandelt; es verflüchtigt sich ein Oel, und dieses ist ganz dasselbe, welches den flüssigen Campher liefert.

Indem das Terpentinöl mit Chlor behandelt wird, erzeugt sich eine Verbindung, welche übereinstimmend mit der Substitutions-Theorie aus $C_{20}\ H_{24}\ Cl_8$ besteht. Behandelt man ebenso den Theil des Oels, welcher den flüssigen Campher liefert, mit Chlor, so erhält man ein isomerisches, aber weniger stabiles Product. *)

II.

Der Verfasser beabsichtigt in seiner Denkschrift über das Terpentinöl:

1) neue mit diesem isomerische Körper kennen zu lehren, welche aus einer Molecülärabänderung desselben hervorgehen,

---

*) Hr. Dumas bemerkt, dass das Product $C_{20}\ H_{24}\ Cl_8$ genau dieselbe Verbindung ist, welche er erhalten hatte, als er das Oel des künstlichen Camphers oder das Terpentinöl mit Chlor behandelt hatte; die Analyse davon hatte er noch nicht mitgetheilt. Ausserdem hat Hr. Dumas bemerkt, dass, wenn man die Einwirkung des Chlors verlängert und durch Hitze unterstützt, sich der Körper $C_{20}\ H_{24}\ Cl_8$ in einen andern krystallisirten umändert; die Analyse ist davon noch nicht gemacht.

Digitized by Google

ihre Eigenschaften und hauptsächlichsten Verbindungen wie auch die, welche aus diesen Körpern entstehen und in welchen das Chlor eine gewisse Menge Wasserstoff ersetzt, und zwar nach dem Substitutionsgesetz;

2) zu zeigen, welche allgemeine Beziehung in der Entstehung stattfinde zwischen allen diesen isomerischen Körpern oder ihren gechlorten Ableitungen, welches die Natur des Terpentinöls sei, aus dem sie direct oder indirect entstanden sind.

(Compt. rend. Tom. X, pag. 107.)

LXXI.

Ueber die Zusammensetzung des krystallisirten Chlornickel-Ammoniaks und Jodnickel-Ammoniaks.

Von

O. L. ERDMANN.

Im *7. Bande d. J. S. 261*, habe ich eine Reihe von ammoniakalischen Nickelverbindungen beschrieben *), welche ich als Verbindungen von Ammoniaksalzen (schwefelsaurem, salpetersaurem Ammoniak u. s. w.) mit Nickeloxydammoniak betrachtete, von welchen jedoch Berzelius **) glaubt, dass sie als Verbindungen der Nickeloxydsalze mit Ammoniak angesehen werden müssen, worin das Ammoniak eine additionelle schwächere Basis darstellt, z. B.: $\dot{Ni}\,\ddot{S} + 2\dot{N}\,H_3 + 2\dot{H}$.

Unter den beschriebenen Salzen befindet sich auch die Verbindung, welche aus einer Auflösung von Chlornickel in Ammoniak krystallisirt. Ich bestimmte nur den Nickelgehalt so wie den Chlorgehalt der Verbindung und schloss aus dem Umstande, dass die Verbindung beim Glühen in einem engen Kölb-

---

*) Meine Beschreibung und Analyse dieser Salze scheint Hrn. Fritsche in Petersburg unbekannt geblieben zu sein, da er dieselben vor Kurzem im *Bullet. scient. d. St. Petersb.* nochmals als neu beschrieben und deren Analyse nachzuliefern versprochen hat.
Erdmann.

**) Jahresbericht, 17. Jahrg. 1. Heft, 161.

Digitized by Google

chen Nickeloxyd hinterliess, dass sie entsprechend den übrigen erwähnten Verbindungen aus Chlorammonium und Nickeloxyd-Ammoniak bestehe $= \dot{N}\,H_4\,\dot{C}l + \dot{N}\,H_3\,\dot{N}i$. Nach der Betrachtungsweise von Berzelius aber würde die Verbindung $Ni\,\dot{C}l + 2\dot{N}\,H_3 + \dot{H}$ sein. Seitdem hat Rammelsberg *) die dem zuletzt erwähnten Salze entsprechende Jodverbindung genauer untersucht und gefunden, dass dieselbe keinen Sauerstoff enthält, sondern bei der Zersetzung durch Erhitzen in verschlossenen Gefässen sich in Ammoniak und Jodnickel zerlegt und dem zufolge als $Ni\,\dot{J} + 3\dot{N}\,H_3$ betrachtet werden muss.

Ich habe die von Rammelsberg beschriebenen Versuche wiederholt und vollkommen bestätigt gefunden. Jodnickel-Ammoniak, im luftleeren Raume geglüht, lieferte nur Spuren von anhängendem Wasser, Ammoniak, Jodnickel, freies Jod, Jodwasserstoffammoniak und etwas metallisches Nickel, aber durchaus kein sauerstoffhaltiges Product. Es war zu erwarten, dass das Chlornickel-Ammoniak sich auf gleiche Weise verhalten werde. In der That gaben die von mir beschriebenen blauen Krystalle dieser Verbindung beim Erhitzen im luftleeren Raume anfangs ausser einer zufälligen Spur von Wasser, nur Ammoniak und Chlornickel; bei starkem Glühen bis zum Sublimiren des Chlornickels entwickelte sich etwas Chlorammonium, zuletzt blieb nur Chlornickel und etwas metallisches Nickel zurück. Der Rückstand von Nickeloxyd, welchen ich bei früheren Versuchen erhalten hatte, war also erst durch Oxydation auf Kosten der zutretenden Luft entstanden. Da nun das Chlornickel-Ammoniak keinen Sauerstoff enthält, so müssen die durch die Analyse erhaltenen Mengen von Nickeloxyd und Chlorsilber als Nickel und Chlor und der Verlust als Ammoniak berechnet werden. Man erhält dann die Formel $Ni\,\dot{C}l + 3\dot{N}\,H_3$, die sich sehr genau der Analyse anschliesst, wie folgende Vergleichung zeigt:

		Berechnet.	Gefunden. **)	
$\dot{C}l$	442,65	30,4	30,3	30,3
Ni	369,68	25,4	25,0	25,4
$3\dot{N}\,H_3$	643,42	44,2	44,7	44,3
	1455,75	100,0	100,0	100,0.

*) Pogg. Annalen 1839. No. 9.

**) D. J. Bd. 7. S. 266.

Digitized by Google

Das blaue Salz ist hiernach ganz identisch mit dem von H. Rose *) beschriebenen durch directe Verbindung von Chlornickel mit Ammoniak erhaltenen Nickelchlorid-Ammoniak und unterscheidet sich von demselben nur durch seine Form, indem es auf dem nassen Wege krystallisirt erhalten werden kann.

LXXII.

Ueber das Vorkommen des Fluors im thierischen Körper.

G. O. Rees *(Phil. Mag. Jan. 1840)* hat bekannt gemacht, dass es ihm nicht gelungen sei, Fluor in den Knochen, Zähnen und dem Harne nach dem gewöhnlichen Verfahren, durch Behandlung der Substanzen mit Schwefelsäure und Bedeckung mittelst einer mit Wachs überzogenen und gravirten Glasplatte aufzufinden. Bei der Destillation von Knochen mit verdünnter Schwefelsäure, nach dem Verfahren von Berzelius, erhielt er zwar eine saure Flüssigkeit, welche aber beim Abdampfen auf Glas dieses nicht angriff. Dagegen erhielt er von fossilem Elfenbein eine Aetzung des Glases. Er schliesst die Beschreibung seiner Versuche, indem er die Ueberzeugung ausspricht, dass das Fluorcalcium im fossilen Elfenbein als eine fremde durch theilweise Mineralisation der thierischen Substanz in dasselbe gelangte Substanz betrachtet werden müsse, dass frisches Elfenbein, Zahnschmelz, Knochen und Harn kein Fluor enthalten und dass überhaupt das Fluorcalcium aus der Liste der Bestandtheile thierischer Körper auszustreichen sei. Er glaubt, dass die Glasätzung, welche andere Chemiker, namentlich Berzelius, bei Prüfung der Knochen auf Fluor erhalten haben, der schlechten Beschaffenheit des angewandten Glases zugeschrieben werden müsse.

Diese Angabe beruht durchaus auf ungenauen Versuchen. Wahrscheinlich haben viele Chemiker sich durch eigene Versuche von dem Vorkommen des Fluors in den Knochen überzeugt. Ich habe die Angaben von Rees geprüft und sie, wie zu erwarten war, vollkommen unrichtig gefunden. Ich

---

*) Pogg. Ann. Bd. 20. S. 155.

Digitized by Google

wendete zu den Versuchen menschliche Röhrenknochen (Oberarmknochen und Schenkelbein) so wie Zähne an. Sie wurden nach dem Ausglühen an der Luft fein gepulvert, in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure gemischt und das Gemisch schnell mit der auf die gewöhnliche Weise vorbereiteten Glasplatte überdeckt, die durch aufgetröpfelten Aether kalt gehalten wurde. Der Angriff des Glases erfolgt, ohne dass man nöthig hat, das Gemisch zu erwärmen, da beim Uebergiessen der Knochen mit der Säure eine zur Austreibung des Fluors hinreichende Temperaturerhöhung eintritt. Der grösste Theil des Fluors entweicht schon im ersten Augenblicke mit der sich entwickelnden Kohlensäure und es ist deshalb wesentlich, den Tiegel so schnell als möglich mit der gezeichneten Glasplatte zu bedecken. Versäumt man diess, so wird die Aetzung nur sehr schwach und erst beim Anhauchen sichtbar. Bei Anwendung grösserer Mengen von Knochenerde und schnellem Uebergiessen derselben mit Schwefelsäure habe ich so tiefe Aetzungen erhalten, dass man dieselben mit dem Fingernagel deutlich fühlen konnte. Zahnschmelz gab keine stärkere Aetzung als andere Knochensubstanz. Zu den Versuchen dienten theils thüringische, theils böhmische Gläser von bester Beschaffenheit, ausserdem Uhrgläser unbekannten Ursprungs, welche alle von den Dämpfen der Schwefelsäure allein nicht im mindesten angegriffen wurden. Erdmann.

LXXIII.

Die Fällung des Goldes durch Ameisensäure und Eisenvitriol.

Um das in der sogenannten Farbe der Goldarbeiter aufgelöste Gold wieder auszuscheiden, sind in neuerer Zeit die Ameisensäure und deren Kali- oder Natronsalze empfohlen worden. Morin hat vergleichende Versuche angestellt über die Wirkung der Ameisensäure und des sonst zu dem genannten Zwecke gebrauchten Eisenvitriols, aus denen sich Folgendes ergiebt:

1) Die Ameisensäure fällt das Gold nur dann, wenn der Goldgehalt der Lösung wenigstens $\frac{1}{2\,3\,5}$ derselben beträgt.

Digitized by Google

2) Ameisensaures Kali befördert die Fällung, bewirkt aber nur die Fällung von $\frac{2}{3}$ des Goldgehaltes; das letzte Drittheil kann nun durch Eisenvitriol noch ausgeschieden werden.

3) Eisenvitriol fällt das Gold selbst bei einem Gehalte von $\frac{1}{1350}$ des Gewichtes der Lösung; derselbe fällt es vollständig.

Es ist deshalb der Eisenvitriol, welcher überdiess weit wohlfeiler als Ameisensäure ist, dieser vorzuziehen und nur zu bemerken, dass es bei dem Gebrauche des schwefelsauren Eisenoxyduls vortheilhaft ist, die goldhaltige Flüssigkeit zu erwärmen und mit einer nicht unbedeutenden Menge Salzsäure zu versetzen.

(Journ. d. pharm., Févr. 1840. 104.)

Literarische Nachweisungen.

Annalen der Chemie und Pharmacie von Wöhler und Liebig. Bd. XXXIII. Heft 1. Januar.

Ueber die Zusammensetzung der Talg-, Oel- und Margarinsäure. Von J. Liebig. (Aus Geiger's Handb. der Pharmacie.)

Ueber Aetherchlorplatin, nebst Bemerkungen über einige andere Producte der wechselseitigen Einwirkung von Platinchlorid und Aceton. Von Zeise.

Ueber das Pelosin. Von Wiggers.

Ueber eine neue Chlorcyanverbindung. Von Stenhouse.

Ueber Leinöl und Leinölfirniss. Von J. Liebig.

Bemerkungen über die Constitution der Zuckersäure. Entgegnung auf die „Berichtigung" des Hrn. Hess. Von J. Liebig.

Schwefelwasserstoffsäurehydrat. Von Wöhler.

Zur Kenntniss des Lanthans. Von Bolley.

Zusammensetzung und Bereitung des Liq. ferri acetici.

Literatur.

Die Salze, aus dem elektrochemischen Gesichtspuncte betrachtet. Von Dr. Köhler. Prof. a. d. Univ. zu Prag. Prag 1839. Haase Söhne 8. 96 S.

Jahrbücher des k. k. polytechnischen Instituts zu Wien. Herausgegeben vom Director etc. Prechtl. Zwanzigster Band. Wien 1839, bei C. Gerold. 8.

Digitized by Google

LXXIV.

Ueber den Zusammenhang der Krystallform und der chemischen Zusammensetzung.

Von

MITSCHERLICH.

(Vom Verf. mitgetheilt aus den Ber. der Berl. Acad.)

Die Krystallform des Kupferchlorürs ist ein Tetraëder, man erhält bestimmbare Krystalle, wenn man Kupferchlorür, welches sich beim Vermischen einer Auflösung von Kupferchlorid und von Zinnchlorür ausscheidet, in heisser Salzsäure auflöst und die concentrirte Auflösung erkalten lässt. Das Kupferchlorür ist weiss; dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es zersetzt und färbt sich bläulich. Kupferchlorür verbindet sich mit Chlorkalium, Chlornatrium und Salmiak; die Chlorkaliumverbindung erhält man in grossen gut bestimmbaren Krystallen, deren Form ein Rectangulär-Octaëder ist, wenn man Kupferchlorür mit etwas Wasser übergiesst, welches man bis zum Kochen erhitzt und darauf so lange Chlorkalium hinzusetzt, bis das Kupferchlorür aufgelöst ist und die Auflösung in einem verschlossenen Gefäss erkalten lässt. Die Krystalle $\dot{C}u\,\dot{C}l + 2K\,\dot{C}l$ sind wasserfrei und ein interessantes Beispiel einer Verbindung von zwei Substanzen, deren Form zum regulären System gehört und deren Verwandtschaft zu einander so schwach ist, dass sie keinen bedeutenden Einfluss auf die Form ausgeübt haben kann. Die Natriumverbindung erhält man nicht krystallisirt, sie ist für den Amalgamationsprocess von Wichtigkeit.

Die Krystallform des Kupferchlorids ist nicht gut zu bestimmen; mit dem Chlorkalium und dem Salmiak liefert es zwei Doppelverbindungen, welche man aus den heissen concentrirten Auflösungen der zusammengemischten Verbindungen beim Erkalten derselben leicht in gut bestimmbaren Krystallen erhält; ihre Zusammensetzung ist von mehreren Chemikern untersucht worden. Die Krystalle der Chlorkaliumverbindung:

$$K\,\dot{C}l + Cu\,\dot{C}l + 2\dot{H}$$

sind mit denen der Salmiakverbindung $\dot{N}H_3\,\dot{H}Cl + 2\dot{H}$ isomorph; ihre Form ist ein Quadrat-Octaëder.

Digitized by Google

Das Kupferoxydul erhält man auf nassem und auf trockenem Wege in derselben Krystallform, welche von G. Rose am vollständigsten beschrieben ist, in Octaëdern mit vielen secundären Flächen desselben; auf trockenem Wege, wenn man Kupfer beim Zutritt der Luft schmilzt, so erhält man es z. B. bei der Behandlung des Kupfers im Spleissofen in grösseren Krystallen; auf nassem Wege, wenn man Kupferoxydsalze, wie Vogel es z. B. nachgewiesen hat, mit Zucker versetzt, oder wenn man Kupferchlorür oder schwefligsaures Kupferoxydul mit Natron zersetzt. Vermittelst Zucker erhält man es am leichtesten, wenn man eine Auflösung von Zucker und Kupfervitriol so lange mit Natron versetzt, bis das Kupferoxydhydrat sich vollständig aufgelöst hat; auf einen Theil Kupfervitriol muss man ungefähr einen Theil Zucker anwenden, damit sich die in Wasser lösliche Verbindung bilde: die Auflösung hat eine intensiv blaue Farbe, bei gelinder Erwärmung sondert sich allmählig daraus rothes Kupferoxydul aus, welches an der Luft sich nicht verändert, erhitzt kein Wasser abgiebt und keine fremden Beimengungen erhält; unter dem Mikroskop erscheint es krystallinisch. Das Kupferoxydul, welches man mit Natron und Kupferchlorür erhält, sieht orange aus; längere Zeit im Wasserbade bei 100° erhitzt, verändert es seine Farbe nicht, sie wird nur intensiver; erhitzt man es nachher im Metallbade, so giebt es allmählig Wasser ab, welches aber nur 3 p.C. beträgt; bei 360° hat es alles Wasser abgegeben, sieht aber noch orange aus: erst wenn man es bis zur Rothglühhitze erhitzt, wird es roth; entweder ist das orangefarbene Kupferoxydul ein Hydrat $4\dot{C}u + \dot{H}$, oder es hält als ein poröser Körper, wie die Kohle, Wasser mit grosser Kraft zurück; für die letztere Ansicht spricht die geringe Menge Wasser und dass die Farbe sich nach dem Austreiben des Wassers nicht verändert. Das orangefarbene Kupferoxydul zeigt keine Spuren von Krystallisation; die Ausscheidung des rothen Kupferoxyduls aus einer wässerigen Auflösung zeigt, dass, wenn ein Körper sich bei einer niedrigen Temperatur aus einer Flüssigkeit unter solchen Umständen, dass seine Krystallisationskraft thätig werden kann, ausscheidet, er dieselben Eigenschaften, welche er durch eine hohe Temperatur erhält, besitzt. Das Kupferoxydul, welches in der Natur vorkommt, ist auf nassem Wege entstanden.

Digitized by Google

Das Schwefelkupfer, Cu S, kommt in zwei Formen krystallisirt vor; in Octaëdern erhält man es, wenn man Schwefel und Kupfer bei einer erhöhten Temperatur mit einander verbindet, wenn man z. B. im Grossen Schwefelkupfer für die Bereitung von Kupfervitriol darstellt. Die Form des Schwefelkupfers, welches in der Natur vorkommt, stimmt mit der Form des Schwefeleisens, Fe S, wie sie G. Rose beschrieben hat, so nahe überein, wie es nur bei isomorphen Körpern der Fall ist; allein diese Isomorphie ist nur scheinbar, denn die Form des Schwefelkupfers ist nach der Symmetrie der Flächen ein vierseitiges Prisma, sie ist aber von Interesse, da sie auf eine besondere Betrachtungsweise der Gruppirung der Atome führt, welche weitläufiger bei der Krystallform des Zinkoxyds, die mit diesen Formen übereinstimmt, erwähnt werden wird. Ein Halb-Schwefeleisenmangan, welches von Karsten untersucht worden ist, kommt in schönen Octaëdern auf denselben Schlakken, in welchen man in Schlesien das Titan gefunden hat, krystallisirt vor.

Das Bleioxyd kann man auf nassem und trockenem Wege in bestimmbaren Krystallen erhalten und zwar in derselben Form. Bei verschiedenen metallurgischen Processen, bei welchen absichtlich oder zufällig grössere Massen von geschmolzenem Bleioxyd langsam erkalten, krystallisirt es in grossen Rhomben-Octaëdern, welche nach einer Richtung, die der Oberfläche der Blättchen, welche Form die schnell erkaltete Glätte gewöhnlich annimmt, entspricht, leicht spaltbar sind. Auf nassem Wege ist das Bleioxyd von Vogel, Houtou und Payen dargestellt worden; erkennbare Krystalle erhält man, wenn man, wie Houtou angiebt, Bleioxyd in einer verdünnten Kaliflüssigkeit auflöst und sie Kohlensäure anziehen lässt, oder nach Payen essigsaures Bleioxyd mit Ammoniak in Ueberschuss versetzt; die Krystalle sind nicht Octaëder, wie Houtou es angegeben hat, sondern Rhomben-Octaëder mit denselben Winkeln, wie die des durch Schmelzen erhaltenen krystallisirten Bleioxyds. Löst man in einer kochenden concentrirten Kaliflüssigkeit so viel Bleioxyd auf, als sie aufzulösen vermag, so sondert sich das Bleioxyd beim Erkalten derselben in Blättchen aus, welche ganz wie die durch Schmelzen erhaltene gelbe Glätte aussehen; nimmt man nicht zu viel Bleioxyd, so beginnt

Digitized by Google

die Ausscheidung erst, wenn die Flüssigkeit schon die gewöhnliche Temperatur angenommen hat. Ueber den gelblichen Blättchen bemerkt man oft rothe, welche sich, ohne Rückstand zu lassen und ohne Aufbrausen in verdünnter Essigsäure und Kohlensäure auflösen, also keine Mennige sind; ähnliche Beobachtungen sind von Vogel gemacht worden. Erhitzt man die rothen Blättchen, so werden sie beim Erkalten gelb; erhitzt man das gelbe Oxyd, so zeigt es beim Erhitzen eine eben so rothe Farbe, wie die rothen Blättchen, beim Erkalten nimmt es seine frühere gelbe Farbe wieder an. Hieraus folgt, dass die Lage der Atome, welche bei einer erhöhten Temperatur die Ursache der rothen Farbe des Bleioxyds ist, auch bei einer niedrigeren Temperatur hervorgebracht werden kann und bei der gewöhnlichen sich beibehält; und zugleich erklärt sich daraus, weswegen die käufliche Glätte häufig roth aussieht, wenn sie auch keine Spur von Kupferoxydul oder Mennige enthält.

Fällt man essigsaures Bleioxyd oder ein anderes Bleisalz mit Kali oder Natron, so scheidet sich ein weisser Körper aus; im Wasserbade bei 100° getrocknet, verändert er seine Farbe nicht; wenn man ihn längere Zeit getrocknet hat, so giebt er, wenn er in einem Metallbade etwas über 100° erhitzt wird, kein Wasser mehr ab, verändert auch seine Farbe nicht; wird die Temperatur aber höher gesteigert, so giebt er $3\frac{3}{4}$ p.C. Wasser ab, wird dabei roth und nachher beim Erkalten gelb, verhält sich also wie gewöhnliches Bleioxyd; der weisse Körper ist demnach Bleioxydhydrat, $\dot{P}b_2\,\dot{H}$. Bei derselben Temperatur erhält man also das Bleioxyd wasserfrei, wenn es krystallisiren kann; mit Wasser verbunden, wenn es auf eine Weise ausgeschieden wird, dass dieses nicht stattfinden kann; die chemische Verwandtschaftskraft zwischen Bleioxyd und Wasser, welche erst durch eine Temperatur über 100° aufgehoben wird, wird bei der gewöhnlichen Temperatur durch die Krystallisationskraft aufgehoben; diese Thatsache erklärt, wie der Anhydrit in Bildungen vorkommen kann, welche auf nassem Wege entstanden sind; für den Anhydrit muss man nun noch die Umstände aufsuchen, unter welchen bei einer niedrigen Temperatur die Krystallisation der wasserfreien schwefelsauren Kalkerde stattfinden kann. Dass die chemische Verwandtschaftskraft durch die Krystallisationskraft aufgehoben wird, ist ein seltener Fall, stets beobachtet man dagegen, dass die Kraft, womit feste Körper in Flüssig-

Digitized by Google

keit sich auflösen und luftförmigen Zustand annehmen, durch die Krystallisationskraft vermindert wird: deswegen setzt sich an die schon ausgeschiedenen Krystalle ab, was sich aus einer krystallisirenden Flüssigkeit aussondert, oder was von einem Gas in den festen Zustand übergeht. Niederschläge, welche in Flüssigkeiten entstehen, bestehen entweder aus grösseren oder kleineren Krystallen oder aus kleinen Kugeln, welche gewöhnlich an einander gereiht sind, oder aus conglutinirten Massen, indem die einzelnen Theile sich nicht zu Krystallen vereinigen, sondern durch Wasser von einander getrennt sind, und zusammenhaften, wie zwei Glasplatten, deren Oberflächen mit Wasser benetzt, und die durch Wasser vollständig von einander getrennt sind; solche Massen können als Flocken, Lappen, granulöse und gallertartige Bildungen unter dem Mikroskop erscheinen, sie sind biegsam und bleiben es, so lange sie feucht erhalten werden; geht das bindende Wasser fort, so zerfallen sie entweder zu einem Pulver oder bilden glasige Massen. Im feuchten Zustande haben diese Massen die physikalischen Eigenschaften der frischen vegetabilischen und animalischen Gewebe; so dass also gegen die gewöhnliche Annahme diese Art von Bildungen sowohl in der anorganischen als organischen Natur vorkommt. Ein grosser Theil der Niederschläge besteht aus solchen Massen, z. B. die Thonerde, das kohlensaure Bleioxyd u, s. w. In einigen Flüssigkeiten sind diese Niederschläge viel leichter löslich, als derselbe Körper, wenn er krystallisirt ist; werden sie mit einer solchen Flüssigkeit übergossen, so lösen sie sich nach und nach darin auf und aus der Flüssigkeit sondert sich der gelöste Antheil in Krystallen aus, so dass nach und nach die ganze Masse sich in Krystalle verändert.

Der Salmiak verbindet sich mit Quecksilberchlorid zu dem bekannten Alembrothsalz, $\dot{N}H_3\ H\,Cl + 2\,Hg\,Cl + \dot{H}$, dessen Form mit dem von Bonsdorff untersuchten Kaliumquecksilberchlorid $K\,Cl + 2\,Hg\,Cl + \dot{H}$ übereinstimmt.

Mit dem Ammoniak verbindet sich das Quecksilberchlorid in zwei Verhältnissen; die eine Verbindung, $2\,Hg\,Cl + \dot{N}H_3$, ist schon lange bekannt; man erhält sie sehr leicht, wenn man Quecksilberoxyd mit Salmiak destillirt. Die zweite Verbindung, $Hg\,Cl + \dot{N}H_3$, erhält man, wenn man zu einer Salmiakauflösung Ammoniak hinzusetzt und zu der Flüssigkeit, welche man bis zum Kochen erhitzt, so lange Quecksilber-

Digitized by Google

chloridauflösung hineintröpfelt, als die entstandene Fällung sich noch wieder auflöst; beim Erkalten der Flüssigkeit sondert sich die Verbindung in kleinen Krystallen, in Granat-Dodecaëdern aus. Diese Verbindung ist dem weissen Präcipitat häufig beigemengt; durch Wasser wird sie zersetzt; überhaupt gilt nach der Untersuchung von C. G. Mitscherlich das von ihm, Kane und Ullgren durch die Analyse gefundene Verhältniss von Quecksilber, Chlor und Ammoniak nur für einen Körper, der nur bis zu einem bestimmten Punct ausgewaschen ist.

Besteht der weisse Präcipitat aus Quecksilberoxyd-Ammoniak und Quecksilberchlorid, so muss man beim Erhitzen 3,5 p.C. Wasser erhalten; Kane erhielt dabei nur sehr wenig Wasser, Quecksilberchlorür, Stickstoffgas und Ammoniak mit einander gemengt und folgerte aus seinen Untersuchungen, dass er statt Quecksilberoxyd Quecksilberamid enthalte. Beim Erhitzen des weissen Präcipitats erhält man jedoch, wenn man die Temperatur allmählig steigert, zuerst eine grosse Menge Ammoniak ohne eine Spur von Stickstoffgas, darauf Quecksilberchlorid-Ammoniak, welches dadurch, dass man es erhitzt, erst schmilzt und dann sich verflüchtigt, sogleich vom Quecksilberchlorür unterscheiden kann, und Ammoniak, während in der Retorte ein rother Körper zurückbleibt, der sich bei einer Temperatur über 360° in Quecksilberchlorür, Quecksilber und Stickstoffgas zerlegt; destillirt man rasch, so zerlegt das Quecksilber das Quecksilberchlorid-Ammoniak, indem Quecksilberchlorür gebildet wird.

Den rothen Körper erhält man am reinsten, wenn man in einem Metallbade das Erhitzen so lange fortsetzt, bis etwas Quecksilberchlorür sich gebildet hat; er besteht aus krystallinischen Schüppchen und hat ganz das Ansehen des krystallinischen Quecksilberoxyds; er ist in Wasser unlöslich, von den wässrigen Alkalien wird er nicht verändert, selbst nicht beim Kochpunct der Flüssigkeit. Mit verdünnter und concentrirter Salpetersäure und ziemlich concentrirter Schwefelsäure kann die Verbindung gekocht werden, ohne dass sie zersetzt oder aufgelöst wird; mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salzsäure gekocht, zersetzt sie sich und löst sich auf; es entwickelt sich dabei kein Gas; in der salzsauren Flüssigkeit ist Quecksilberchlorid und Ammoniak enthalten. Erhitzt man sie bis jenseits

Digitized by Google

des Kochpuncts des Quecksilbers, so entweicht Stickstoffgas, Quecksilberchlorür und Quecksilber sublimiren sich; durch mehrere Versuche wurden diese drei Substanzen bestimmt; danach besteht die Verbindung aus Quecksilberchlorid mit Quecksilberstickstoff, $2\,Hg\,Cl + Hg_3\,N$. Den Quecksilberstickstoff isolirt darzustellen, gelang nicht, weder durch Herüberleiten von Ammoniak über die erhitzte Verbindung, noch durch vorsichtiges Erhitzen von Quecksilberoxyd-Ammoniak.

Aus der Zusnmmensetzung des Quecksilberstickstoffchlorids folgt, dass der weisse Präcipitat nicht aus einem Atom Quecksilberchlorid und einem Atom Quecksilberamid, $Hg\,Cl + Hg\,NH_2$, bestehe, sondern aus 3 Atomen beider Substanzen,

$$3\,Hg\,Cl + 3\,Hg\,NH_2,$$

indem beim Erhitzen zwei Atome Ammoniak, $2\,NH_3$, und ein Atom Quecksilberchlorid ausgeschieden werden; je zwei Atome von dem ausgeschiedenen Quecksilberchlorid vereinigen sich mit einem Atom Ammoniak zu Quecksilberchlorid-Ammoniak, so dass drei Viertel des Ammoniak frei entweichen. Quecksilberbromid verhält sich auf dieselbe Weise wie Quecksilberchlorid gegen Ammoniak, so dass auch beim Erhitzen des Quecksilberoxydbromids Quecksilberbromid-Ammoniak und Ammoniak fortgehen und Quecksilberstickstoffbromid zurückbleibt. Das Quecksilber verhält sich in diesen Verbindungen auf dieselbe Weise wie das Kalium gegen Ammoniak; der olivenfarbene Körper, welchen man durch Einwirkung von Kalium auf trockenes Ammoniakgas erhält, ist Kaliumamid, $3K\,NH_2$, und der graphitähnliche, welchen man durch Erhitzen des Kaliumamids, wobei Ammoniak fortgeht, erhält, Kaliumstickstoff, $K_3\,N$.

Das Antimonoxyd erhält man auf nassem und trockenem Wege in zwei Formen krystallisirt, in regulären Octaëdern und in Prismen; auf trockenem Wege, indem man Antimon beim Zutritt der Luft verbrennt, gelegentlich erhält man es in grossen Mengen bei der Darstellung von Schwefelantimon aus den Erzen, Bonsdorff und Zinken haben es auf diese Weise erhalten; die Octaëder sitzen oft auf den Prismen; durch einen Löthrohrversuch kann man sich leicht überzeugen, dass sie nicht arsenige Säure sind. Auf nassem Wege erhält man es, wenn man Antimonoxyd in kochendem wässrigem Natron auflöst und die Flüssigkeit beim Ausschluss der Luft erkalten lässt;

Digitized by Google

zuweilen erhält man auf diese Weise messbare reguläre Octaëder; versetzt man eine Brechweinsteinauflösung mit Ammoniak, Natron, Kali (von dem letzteren darf man jedoch keinen Ueberschuss anwenden) oder mit kohlensauren Alkalien, so scheidet sich nach einiger Zeit Antimonoxyd aus, jedoch in so kleinen Krystallen, dass man sie nur unter dem Mikroskop untersuchen kann; sie scheinen Octaëder zu sein. Setzt man zu einer kochenden Auflösung von kohlensaurem Natron eine kochende Auflösung von Antimonchlorür hinzu, so scheidet sich das Antimonoxyd in Prismen aus, ganz denen ähnlich, welche in der Natur vorkommen. Versetzt man kalt eine Auflösung von Antimonchlorür mit einem Alkali oder kohlensaurem Alkali, so erhält man einen flockigen Niederschlag, welcher in der Regel schon beim Auswaschen und stets beim Trocknen zu einem aus Octaëdern bestehenden Pulver zerfällt. Auf nassem Wege kann man keine Verbindung des Antimonoxyds, wie für einige Fälle H. Rose dieses schon gefunden hat, erhalten; schmilzt man dagegen Antimonoxyd mit kohlensaurem Natron, so entweicht Kohlensäure, und zwar ungefähr so viel, dass der Sauerstoff des Antimonoxyds sich zu dem des Natrons, welches Kohlensäure abgegeben hat, wie 3 : 1 verhält; übergiesst man die Masse mit Wasser, so ist in der Flüssigkeit kaustisches Natron erhalten. Die arsenige Säure verbindet sich mit Weinsteinsäure und Traubensäure zu ähnlichen Salzen wie das Antimonoxyd, welche in einer frühern Abhandlung beschrieben worden sind.

In bestimmbaren Krystallen kann man nur das antimonsaure Natron erhalten; am besten, indem man eine wässrige Auflösung von antimonsaurem Natron mit Natron versetzt; antimonsaures Natron, mit Antimonsäure dargestellt, welche durch Zersetzen von Antimonsuperchlorid, wozu Chlor in grossem Ueberschuss geleitet war, erhalten war, bildete quadratische Prismen mit horizontaler Endfläche; die End- und Seitenkanten der Krystalle sind stets scharf, was bei den Prismen des Antimonoxyds nicht der Fall ist; zuweilen sind die Prismen so niedrig, dass sie als Tafeln erscheinen. Diese Krystalle beobachtet man in vielen Fällen, in denen die Bildung von antimonigsaurem Natron angegeben ist; Versuche, antimonigsaures Natron in Krystallen nach den gewöhnlichen Angaben zu erhalten, miss-

Digitized by Google

langen; wenn Krystalle erhalten wurden, so waren es Krystalle von antimonsaurem Natron. Die Oxydationsstufen des Antimons sind, wie bekannt, von Berzelius untersucht und genau bestimmt worden; nach seinen Untersuchungen kann die antimonige Säure aus gleichen Atomen Antimonsäure und Antimonoxyd bestehen, auf eine ähnliche Weise also zusammengesetzt sein, wie er es zuerst beim Magneteisenstein nachgewiesen hat. Antimonige Säure wurde durch Erhitzen des basisch salpetersauren Antimonoxyds und durch starkes Glühen von Antimonsäure, welche aus Antimonsuperchlorid bereitet worden war, dargestellt; sie wurde in einer Retorte mit Antimonsulphür geschmolzen, und aus der schwefligen Säure, welche dabei entweicht, wurde ihr Sauerstoffgehalt bestimmt; die Verbindung, welche untersucht wurde, enthielt, wie Berzelius es gefunden hat, auf 100 Antimon 24,8 Sauerstoff. Diese Substanz wurde mit kohlensaurem Natron geschmolzen, wobei Kohlensäure fortging, mit vielem Wasser ausgekocht und filtrirt. Die Flüssigkeit wurde mit Salzsäure gesättigt, wodurch ein weisser Niederschlag entstand, welcher grösstentheils Antimonoxyd war; der in Wasser unlösliche Rückstand wurde in Salzsäure aufgelöst und die verdünnte Auflösung mit kohlensaurem Natron gefällt; dieser Niederschlag bestand grösstentheils aus Antimonsäure mit etwas Antimoxyd. Zur Untersuchung dieser Niederschläge wurde Weinstein angewandt; Antimonoxyd bildet damit das bekannte leicht krystallisirbare Doppelsalz, Antimonsäure eine sehr leicht lösliche Verbindung, welche an der Luft eintrocknet ohne Spuren von Krystallisation. Der erste Niederschlag gab fast nur Krystalle von Brechweinstein, der Zweite gleichfalls Krystalle von Brechweinstein, doch viel mehr von der eintrocknenden Verbindung; da diese das Krystallisiren des Brechweinsteins hindert, so war es nicht möglich, die Menge desselben genau zu bestimmen. Löst man Antimonoxyd in wässrigem Natron auf, so sondern sich beim Zutritt der Luft nach einiger Zeit Krystalle von antimonsaurem Natron aus; dieselben Krystalle bilden sich, wenn man eine heisse Auflösung von Schwefelantimon in kohlensaurem Natron dem Zutritt der Luft so lange aussetzt, dass sie Sauerstoff anziehen kann; sie sind dem Kermes häufig beigemengt. Berthier führt an, dass sich durch Einwirkung des Antimons auf

Digitized by Google

Salpetersäure Antimonoxyd, antimonige Säure und Antimonsäure bilde; wendet man verdünnte Salpetersäure und keine erhöhte Temperatur an, so bildet sich ein krystallinischer Körper, welcher basisch schwefelsaures Antimonoxyd ist; wendet man aber concentrirte kochende Salpetersäure an und digerirt die erhaltene Verbindung, nachdem man mit kohlensaurem Natron die Salpetersäure weggenommen hat, mit Weinstein und Wasser, so löst sie sich vollständig auf; aus der Auflösung erhält man vermittelst Abdampfen zuerst viel Brechweinstein, zuletzt aber die an der Luft eintrocknende Verbindung von weinsteinsaurer Antimonsäure und weinsteinsaurem Kali, die von Berzelius schon beobachtet worden, welcher darin eine Modification des Antimonoxydes vermuthete. Setzt man von dem mit concentrirter Salpetersäure erhaltenen oxydirten Antimon so lange zu einer kochenden Natronauflösung hinzu, als sich noch etwas auflöst, und setzt dann etwas Natron im Ueberschuss zu, so sondert sich beim Erkalten der Flüssigkeit antimonsaures Natron aus, indem Antimonoxyd gelöst bleibt.

Digerirt man Antimonsulphid (Goldschwefel) mit Natron, so bildet sich das bekannte Natriumantimonsulphid und antimonsaures Natron, welches ungelöst zurückbleibt; aus der Auflösung erhält man das Schwefelsalz in Krystallen; sie enthält kein unterschwefligsaures Natron; man könnte hieraus schliessen, dass der Goldschwefel eine bestimmte Verbindung von Antimon und Schwefel sei, wogegen andere Versuche sprechen; denn den Schwefel, welcher mehr darin enthalten ist als im Antimonsulphür, kann man bei derselben Temperatur, wobei der Schwefel kocht, überdestilliren und durch Auflösungsmittel, z.B. durch Schwefelkohlenstoff, ausziehen; jene Zersetzung ist auch nicht entscheidend, denn wenn man Antimonoxyd, Schwefel und Natron digerirt, so giebt das Antimonoxyd zwei Fünftel seines Antimons an Schwefel ab, welcher damit Antimonsulphid bildet, und ändert sich in Antimonsäure um. Diese Zersetzung findet gleichfalls statt, wenn man Antimonsulphür, kohlensaures Natron, Schwefel, Kalkerde und Wasser zusammenkocht, und hiernach muss die Vorschrift zur Bereitung des Goldschwefels geändert werden; man erhält die grösste Menge desselben, wenn man 18 Theile Antimonsulphür, 12 Theile wasserfreies kohlen-

Digitized by Google

lensaures Natron, 13 Theile Kalkerde und 3¼ Theile Schwefel anwendet, denn $8\dddot{S}b$, $18\dot{N}a\ddot{C}$, $6S$ und $36\dot{C}a$ geben:

$$3\dot{N}a\ddot{S}b, 5\dot{N}a'''\dot{S}b, 18\dot{C}a\ddot{C} \text{ und } 18\dot{C}a\dot{H},$$

der Ueberschuss an Kalkerde bewirkt eine schnellere Zersetzung des kohlensauren Natrons.

LXXV.*

Ueber einige neue Mineralien des Urals.

Von

GUSTAV ROSE.*)

1. Der Perowskit, eine neue Mineralspecies.

Der Perowskit kommt in Krystallen vor, die zum regulären Krystallisationssysteme gehören und Hexaëder sind. Die Spaltbarkeit geht parallel den Flächen der Krystalle und ist ziemlich vollkommen. Graulich bis eisenschwarz; auf der Krystallfläche stark glänzend, von metallischem Demantglanz, auf den Spaltungsflächen weniger glänzend; undurchsichtig; Pulver: graulichweiss. Ritzt den Apatit stark, wird von Feldspath geritzt, die Härte also ungefähr 5, 8; das spec. Gew.: 4,017. Vor dem Löthrohr ganz unschmelzbar. In Phosphorsalz und Borax löst es sich leicht mit der Farbe des Titans auf zu einem klaren Glase; in der inneren Flamme mit Phosphorsalz geschmolzen, ist sie heiss graulich-grün, wird beim Erkalten violett, in der äusseren Flamme ist die heisse Kugel grünlichweiss, beim Erkalten wasserhell. Mit Borax geschmolzen, erscheint die Kugel in der inneren Flamme heiss hellgelblichgrün, kalt wasserhell, beim Mehrzusatz braun, selbst Zinn kann ihm keine violette Farbe ertheilen, wie diess auch bei dem Titanit der Fall ist. In der äusseren Flamme bilden sich kleine Blasen, die auch nach dem Erkalten zurückbleiben. Die Kugel erscheint heiss grünlich-weiss, kalt wasserhell. Mit

---

*) Auszug aus der vom Herrn Verfasser mitgetheilten Abhandlung; *De novis quibusdam fossilibus, quae in montibus uraliis inveniuntur, scripsit Gustav Rose, Dr. Prof. publ. ord. reg. acad. scient. soc. Berlin, 1839.*

Digitized by Google

wenig Soda schmilzt das Mineral zu einer grünlichen undurchsichtigen Schlacke, mit mehr Soda zieht es sich in die Kohle, durch Schlämmen derselben erhält man nichts Metallisches. Chlorwasserstoffsäure greift selbst das gepulverte Mineral nur sehr wenig an.

Die Analyse wurde ausgeführt, indem es mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen wurde. Es bildete nach dem Erstarren eine weisse Masse, welche sich in Wasser bis auf weniges, unaufgeschlossenes Mineral klar auflöste. Beim Kochen setzte sich reine Titansäure ab, von welcher noch etwas durch Ammoniak niedergeschlagen wurde. Oxalsäure schlug allein Kalkerde nieder.

Mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Natron schmolz das Mineral zu einer bräunlichen Flüssigkeit, welche sich nach dem Erkalten in eine obere weisse und eine untere bräunliche Schicht theilte. Chlorwasserstoffsäure schied daraus Titansäure als bräunliches Pulver ab, welche vielleicht noch ein wenig Eisen enthielt. Mit Soda bildete das bräunliche Pulver eine gelbe Masse, die vor dem Erkalten nur sehr undeutlich aufleuchtete, was von einer grossen Beimengung von Kalkerde herrührte. Oxalsäure fällte aus der von der Titansäure abfiltrirten Flüssigkeit nur wenig oxalsaure Kalkerde. Es folgt daraus, dass das Mineral *Titan* – und *Kalkerde* enthält, wahrscheinlich ersteres als Oxyd; andere Bestandtheile wurden nicht aufgefunden. Von diesem Mineral finden sich mehrere Krystalle auf einer Druse, die mir vom Oberbergmeister Kämmerer aus Petersburg mitgetheilt wurde. Sie sind an den Kanten ein bis drei Linien lang, und finden sich zusammen mit schön krystallisirtem Chlorit und Magnet-Eisenerz auf Chloritschiefer aufgewachsen. Die Druse stammt aus Achmatowsk bei Slatoust im Ural.

II. Der Pyrrhit, ein neues Mineral.

Dieses Mineral stammt aus einer Feldspathdruse im Besitz des Herrn Vice-Präsidenten von Perowski in Petersburg. Es befinden sich auf derselben sechsseitige Tafeln von blassröthlich weissem stark perlmutterglänzendem Lithionglimmer, kleine tafelförmige weisse Krystalle von Albit und grössere nelkenbraune Krystalle von Bergkrystall und einzelne weisse Topaskrystalle.

Digitized by Google

Die Krystalle des neuen Minerals haben die Form von Octaëdern, die, wenn sie vollständig ausgebildet waren, etwa eine Länge von 3 Linien hatten. Ihre Flächen sind eben, aber nur wenig glänzend, so dass ihre Winkel nicht mit grosser Genauigkeit mit dem Reflexionsgoniometer gemessen werden konnten, aber die gefundenen Werthe mehrerer Kanten schwankten stets nur wenig um 109° 28′, daher man wohl mit Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass die Octaëder regulär sind. Eine Spaltbarkeit habe ich bei den kleinen Bruchstücken, in welche die Krystalle beim Abnehmen zerfielen, nicht bemerkt. Pomeranzengelb von schwachem Glasglanz, an den Kanten durchscheinend. Härter als Feldspath. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral nicht, kleine Splitter werden indessen schwarz und färben die Flamme stark gelb. In Phosphorsalz löst es sich in Stücken schwer auf, wird beim längeren Blasen weiss und undurchsichtig, aber nur unbedeutend kleiner. Zerrieben löst es sich leicht in Phosphorsalz und Borax zu einem klaren Glase. In der innern und äussern Flamme ist dieses nach dem Erkalten ganz wasserhell, bei grösserer Menge etwas gelblich-grün. Mit Soda schmilzt es zusammen, die Masse breitet sich aus und zieht sich in die Kohle, dabei bildet sich ein weisser Beschlag, der wahrscheinlich aus Zinkoxyd besteht. In Chlorwasserstoffsäure ist das Mineral unauflöslich. Es findet sich zu Alabaschka bei Mursinsk. Ich nenne es seiner gelben Farbe wegen Pyrrhit, von πυῤῥός, gelb.

III. Der Hydrargillit, ein neues Mineral.

Die Krystalle dieses Minerals gehören zum 3- und 1axigen Krystallisationssystem; sie bilden sechsseitige Prismen, die an den Enden mit der geraden Endfläche begrenzt und an den Seitenkanten durch die Flächen des zweiten sechsseitigen Prisma schwach abgestumpft sind. Die Flächen des ersten sechsseitigen Prisma sind schwach vertical gestreift, die übrigen Flächen eben. Die Krystalle parallel der geraden Endfläche vollkommen spaltbar.

Licht röthlich-weiss; durchscheinend, in dünnen Blättchen durchsichtig, auf der geraden Endfläche stark glänzend von Perlmutterglanz, auf den übrigen Flächen weniger glänzend von

Digitized by Google

Glasglanz, am wenigsten auf den Flächen des ersten sechsseitigen Prisma.

Die Härte ist etwas geringer als die des Kalkspaths, jedoch an den verschiedenen Stellen nicht gleich.

Vor dem Löthrohr für sich allein erhitzt, wird das Mineral weiss und undurchsichtig, blättert auf und leuchtet sehr stark, schmilzt jedoch nicht. Im Kolben erleidet es dieselben Veränderungen und giebt dabei viel Wasser ab. In Borax und Phosphorsalz löst es sich gepulvert in ziemlicher Menge wasserhell auf, Soda löst es nicht. Mit Kobaltsolution giebt es eine schöne blaue Farbe. Weder Flusssäure noch Phosphorsäure liess sich wahrnehmen. In heisser Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure ist das Mineral nur schwer löslich. Ammoniak bildet damit einen weissen Niederschlag, welcher sich in der abfiltrirten Flüssigkeit durch oxalsaures Ammoniak höchst unbedeutend vermehrt. Weder Schwefelsäure noch Kali wurden darin aufgefunden.

Da bei dem Versuche, das Mineral durch Chlorwasserstoffsäure zu zersetzen, auch nach längerem Kochen noch ein kleiner Rückstand geblieben war, der zwar nur aus unzersetztem Steinpulver bestand, da er mit Kobaltsolution vor dem Löthrohre erhitzt eine eben so schöne Farbe gab wie das Steinpulver selbst und mit Soda ebenfalls kein Glas bildete, so wurde dennoch eine andere Menge des Minerals von Neuem und auf die Weise untersucht, dass sie erst mit kohlensaurem Natron über der Spirituslampe geschmolzen und dann mit Chlorwasserstoffsäure begossen wurde, worin sie sich vollständig auflöste. Die Auflösung gab aber ebenfalls nur mit Ammoniak einen Niederschlag; mit oxalsaurem Ammoniak darauf versetzt, bildete sich erst nach längerem Stehen an einem warmen Orte ein kaum merklicher Niederschlag. In Salpetersäure löst sich das Mineral schwerer als in Chlorwasserstoffsäure. Weder Chlor- noch Phosphorsäure liess sich entdecken, eben so wenig wie Flusssäure. Der Hydrargillit scheint demnach nur Thonerde, Wasser und eine Spur von Kalk zu enthalten, nähert sich also in der Zusammensetzung dem Diaspor und Gibbsit. Ich nenne ihn Hydrargillit, von ὕδωρ und ἄργιλλος. Er findet sich zu Achmatowsk bei Slatoust und wurde vom Major Lissenko dort aufgefunden.

Digitized by Google

IV. Barsowit, eine neue Mineralgattung.

Der Barsowit findet sich nur derb mit theils kenntlicher, theils unkenntlicher Zusammensetzung. Im ersteren Fall sind die Zusammensetzungstücke körnig, eine bis mehrere Linien gross und in einer Richtung ziemlich vollkommen spaltbar, nach welcher sie dann auch gewöhnlich etwas breiter als nach der anderen sind und mit derselben ziemlich parallel auf einander liegen; im letzteren Fall ist das Mineral dicht und der Bruch splittrig. Schneeweiss, durchscheinend an den Kanten; die körnigen Varietäten haben schwachen Perlmutterglanz, die dichten sind fast matt.

Härte zwischen der des Apatits und Feldspaths; vielleicht nur um wenig geringer als die des letzteren. Das specifische Gewicht einer körnigen Varietät = 2,752, einer dichten nicht so vollkommen reinen Varietät = 2,740.

Vor dem Löthrohre in der Platinzange schmilzt das Mineral schwer und nur an den Kanten unter einigem Blasenwerfen zu einem blasigen Glase.

Mit Borax schmilzt es langsam und ruhig zu einem wasserhellen Glase zusammen.

Mit Phosphorsalz schmilzt es unter Ausscheidung von Kieselsäure zusammen. Das Glas ist bei geringem Zusatz ganz wasserhell, bei grösserem opalisirt es aber beim Erkalten.

Mit Soda in ungefähr gleicher Menge vermischt, schmilzt es zu einem blasigen Glase, das mit mehr Soda schneeweiss und unschmelzbar wird.

Mit Kobaltsolution nimmt es eine dunkelblaue Farbe an.

Gepulvert und mit Chlorwasserstoffsäure erhitzt, wird es leicht zersetzt und bildet bald eine dicke Gallerte.

Hr. Varrentrapp hat dieses Mineral analysirt und fand die körnige Varietät zusammengesetzt aus:

Kalkerde	15,46	15,30	15,10
Talkerde	1,55	1,42	1,65
Thonerde	33,85	33,78	34,08
Kieselsäure	49,01	49,05	48,07
	99,87	98,56	98,90.

Digitized by Google

Daraus folgt die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\dot{C}_3\\ \dot{M}g_3\end{matrix}\right\}\ddot{S}_2 + 3\ddot{A}l\,\ddot{S}i.$$

Berechnet man hiernach die Zusammensetzung mit Hinweglassung der Talkerde, so fällt sie folgendermaassen aus:

Kalkerde	18,16
Thonerde	32,76
Kieselerde	49,08
	100,00.

Das Mineral findet sich nur in Blöcken, oft von der Grösse mehrerer Cubikfusse, im Goldsande des Seifenwerkes Barsowskoy bei dem Hüttenwerke Kyschtimsk. Blauer Korund in Krystallen, grünlich-schwarzer Zeilanit in Körnern und weisser Glimmer in Blättchen kommen darin eingewachsen vor; nach den Stücken, die ich selbst von Ort und Stelle mitgebracht habe, sind aber diese Gemengtheile nie in gleicher Menge eingewachsen, sondern einige Stücke enthalten vorzugsweise Korund, andere vorzugsweise Zeilanit, aber in diesen ist das neue Mineral immer am körnigsten. Der weisse Glimmer kommt fast nur in den Blöcken vor, die vorzugsweise Korund enthalten.

Dieses Mineral findet sich fast nur in Barsowskoy, wo namentlich die korundhaltigen Stücke gesammelt, gepocht und geschlämmt werden, um sie in der Degenfabrik von Slatoust als Smirgel zu gebrauchen. Der Barsowit hat grosse Aehnlichkeit mit dem Scapolith, unterscheidet sich jedoch von ihm durch seine Structur und sein Verhalten vor dem Löthrohr und gegen Säuren. Ebenfalls ist er einem weissen derben Mineral vom Montzoni in Tyrol sehr ähnlich. Dieses besteht indessen nach Kobell aus

Kalkerde	37,64
Talkerde	4,64
Eisenoxydul	2,31
Thonerde	12,80
Kieselsäure	39,80
Wasser	2,00
	99,19.

Digitized by Google

V. Ueber den Chrysoberyll vom Ural.

Dieses Mineral kommt in demselben Glimmerschiefer vor, welcher die schönen Smaragd-Krystalle und den Phenakit enthält. Die Krystalle des Chrysoberylls kommen von sehr bedeutender Grösse vor. Hr. Kämmerer zeigte mir eine Drillingsgruppe, bei der die Entfernung zweier gegenüberliegenden Seitenkanten des scheinbaren Dodekaëders genau $2\frac{1}{2}$ Zoll und der beiden Endflächen $1\frac{1}{2}$ Zoll betrug, indessen sind die Krystalle meist kleiner. Ihre Farbe ist grasgrün, dunkler als die des Smaragds; er ist nur durchscheinend und rissig, daher als Schmuckstein nicht zu benutzen. Er besitzt ferner einen bemerkenswerthen Dichroismus, indem man in gewisser Richtung das Licht mit hyacinthrother Farbe durchfallen sieht. Das specifische Gewicht fand ich 3,689. Vor dem Löthrohr verhält sich der Chrysoberyll des Urals meist wie der der anderen Fundörter, seine Färbung verdankt er wahrscheinlich ebenfalls dem Chrom.

VI. Der Tschewkinit, eine neue Mineralgattung. *)

Der Tschewkinit findet sich derb, wie es scheint, als amorphe Masse mit flachmuschligem Bruch.

Sammetschwarz, fast völlig undurchsichtig oder nur an den äussersten Kanten sehr dünner Splitter mit brauner Farbe durchscheinend; stark glänzend von Glasglanz; Strich: Dunkelbraun.

Härte nur wenig über der des Apatits, das specifische Gewicht 4,508 — 4,549.

Vor dem Löthrohre glüht das Mineral bei der ersten Einwirkung der Hitze auf; es bläht sich dabei auch ausserordentlich auf, wird braun und schmilzt zuletzt zu einer schwarzen Kugel. Im Kolben bläht es sich ebenfalls auf, und es sublimirt dabei eine geringe Menge Wasser.

In Borax löst es sich gepulvert ziemlich leicht zu einem klaren, von Eisen schwach gefärbten Glase auf; bei nur geringem Zusatz bleibt das Glas ganz wasserhell.

---

*) Diese und die folgende Mineralspecies hat der Verfasser erst später in Poggendorff's Annalen Bd. 48. pag. 551 beschrieben.
D. Red.

Digitized by Google

In Phosphorsalz löst es sich langsamer, aber mit denselben Farbenerscheinungen auf; in geringer Menge zugesetzt, ist das Glas ganz durchsichtig, bei grösserem Zusatz scheidet sich Kieselsäure aus, und die Kugel opalisirt beim Erkalten.

Mit Soda schmilzt das Mineral zusammen, zieht sich aber in die Kohle, aus der man Flitterchen von Eisen abschlämmen kann; Mangan fand sich gleichfalls. Heisse Chlorwasserstoffsäure löst das gepulverte Mineral mit Hinterlassung von Kieselsäure zu einer gelblich-grünen Flüssigkeit, die nach einiger Zeit gelatinirt. Mit Weinsteinsäure versetzt und Ammoniak übersättigt, fällt Schwefelwasserstoff-Ammoniak Schwefeleisen, ungefähr $^1/_{10}$ Eisenoxyd vom Mineral entsprechend. Verdünnte Salpetersäure zieht aus der eingedampften Lösung titanhaltiges Lanthanoxyd und etwas Kalkerde. Der Rest besteht fast nur aus Ceroxyd. Nur Spuren von Kalkerde, Talkerde, Thonerde und vielleicht Yttererde befanden sich darin. Darnach scheint das Mineral hauptsächlich eine Verbindung von Kieselsäure mit Ceroxyd, Lanthanoxyd und Eisenoxdul zu sein. Der Major Lossenko hatte es aus der Gegend von Miask und Slatoust mitgebracht. Es war im Ilmengebirge bei Miask, wahrscheinlich als Gemengtheil des dortigen Miascit, vorgekommen.

Der Tschewkinit hat im Aeusseren eine grosse Aehnlichkeit mit den anderen ceroxydul-, yttererde- und thonerdehaltigen Silicaten, dem Gadolinit, Orthit, Allanit und Thorit. Sie haben alle eine schwarze Farbe, muscheligen glänzenden Bruch und gelatiniren mit Chlorwasserstoffsäure; ich habe daher in der folgenden Tabelle die Kennzeichen zusammengestellt, wodurch sie sich von einander unterscheiden.

Digitized by Google

	Gadolinit (von Ytterby.)	Orthit.	Allanit (aus Grönland).	Thorit.	Tschewkinit.
Härte	6,5	6,5	6	5	5,3
Specifisch. Gewicht	4,238	3,1	4,173	4,63	4,549
Verhalten gegen das Licht	an den Kanten ziemlich stark und lauchgrün durchscheinend	a. d. Kanten schwach und graulich - grün durchscheinend	a. d. Kanten schwach und bräunlich-grün durchscheinend	an den Kanten sehr schwach und braun durchscheinend	an den Kanten sehr schwach und braun durchscheinend.
Farbe des Pulvers	berggrün	graulich-grün	dunkelgraulich-grün	röthlich-braun	schwärzlich-braun.
Verhalten vor dem Löthrohr	glüht auf, wird graulich-gelb u. schmilzt nicht	bläht sich auf und schmilzt unter Kochen zum chwarzen Glase	bläht sich stark auf, schmilzt leicht zu einer schwarzen glänzenden Kugel, die vom Magnet angezogen wird.	wird braunroth, schmilzt aber nicht	verglüht, bläht sich stark auf, wird braun und schmilzt zu einer schwarzen glänzenden Kugel.

Digitized by Google

VII. Der Uranotantal, eine neue Mineralgattung.

Diess Mineral findet sich in eingewachsenen glatten Körnern, die auf der Bruchfläche des Gesteins öfter Spuren von regelmässigen Umrissen zeigen, daher undeutliche Krystalle zu sein scheinen. Sammetschwarz, im Bruch stark glänzend, von unvollkommenem Metallglanz, undurchsichtig, im Pulver dunkelröthlich-braun, im Kolben schwach erhitzt, decrepetirt es etwas, sublimirt Wasser und glimmt auf wie Gadolinit, wobei es berstet und schwarzbraun wird; vor dem Löthrohr schmilzt es an den Kanten zu einem schwarzen Glase.

In Borax auf Platindraht löst es sich gepulvert ziemlich leicht auf und bildet in der inneren Flamme ein gelbes, in der äusseren ein gelblich-grünes Glas. Bei stärkerem Zusatz von Mineral erhält das Glas in der äusseren Flamme einen Stich in's Rothe, besonders so lange es heiss ist, in der inneren wird es grünlich-schwarz; geflattert wird es undurchsichtig und gelblich-braun.

Gepulvert löst es sich in Phosphorsalz leicht zu einem klaren Glase auf, in der innern Flamme smaragdgrün, in der äusseren nur heller. Eine gelbe Farbe war nicht zu erhalten, das heisse Glas erscheint indessen röthlich-gelb. Soda zeigte Mangan-Reaction, sonst konnte man auf Uran und Tantal schliessen.

Das feinste Pulver löste sich nur schwer in Chlorwasserstoffsäure. Die verdünnte grüniche Flüssigkeit gab, mit Schwefelsäure erhitzt, den starken, weissen, nach Wöhler für die Tantalsäure so charakteristischen Niederschlag. Dieser löste sich leicht (aber nicht vollständig) in Chlorwasserstoffsäure; eine hineingestellte Zinkstange färbte die Flüssigkeit und den Rückstand blau, die übrigen Reactionen des weissen Niederschlages zeigten denselben gleichfalls als Tantalsäure. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde abgedampft; der Rückstand erwies sich als reines Uranoxyd. Das Mineral enthält also vorzugsweise Tantal und Uran, weshalb ich den Namen *Uranotantal* vorschlage. Ich erhielt denselben von Hrn. Ewreinoff. Er findet sich im Ilmengebirge bei Miask in röthlichbraunem Feldspath mit krystallisirtem Aeschynit eingewachsen.

Digitized by Google

LXXVI.

Beiträge zur mineralogischen Kenntniss des Teutoburger Waldes und des Wesergebirges.

Von

RUDOLPH BRANDES und WILHELM BRANDES.

In dem Buche über Meinberg *) ist die mineralogisch-geognostische Schilderung des Fürstenthums Lippe möglichst vollständig gegeben worden, so weit solche durch fremde und eigene Beobachtungen aufgehellt worden ist. Viele Gesteine aus diesen jüngeren Formationen sind auch der chemischen Analyse unterworfen worden und die Ergebnisse der Analyse darüber ebenfalls in dem bemerkten Werke aufgeführt. Da dann und wann, wie sich die Gelegenheit traf, neue Untersuchungen über diese Verhältnisse angestellt wurden, und namentlich die Analyse dieser Gebirgsgesteine uns ferner beschäftigte, so theilen wir hier die Resultate unserer gemeinschaftlichen Forschungen mit:

I. *Der Kreidekalk vom Hartröhren.*

Der Kreidekalk bildet die äusserste südwestliche Kette des Teutoburger Waldes, in bedeutenden Bergmassen an der Grotenburg hinziehend.

Die herrschende Farbe dieses Kreidekalkes ist im Allgemeinen grau und graulich-weiss. Er zeigt stets eine dichte Beschaffenheit, flachmuschligen in's Ebene sich verlaufenden Bruch, mitunter Anlage zum splittrigen.

Der Kreidekalk vom Hartröhren in der Nähe der Grotenburg ist meist graulich-weiss und hellgelblich-grau, auf dem Strich weiss, die Bruchstücke sind unbestimmt eckig, an den Kanten schwach durchscheinend. Auf der Oberfläche ist das Gestein häufig zu einer weissen kreideartigen Masse verwittert und auf den Kluftflächen bemerkt man dünne Lagen von braunem Eisenoxydhydrat.

Die Bestandtheile dieses Kreidekalks sind in 100 Theilen:

---

*) Die Mineralquellen und Schwefelschlammbäder zu Meinberg, von Rudolph Brandes. Lemgo 1832.

Digitized by Google

Kohlensaurer Kalk	74,42
Kohlensaures Eisenoxydul	7,53
Kohlensaure Bittererde	Spur
Kieselerde	16,50
Wasser	0,56
	99,01.

Der Kreidekalk zeigt hier häufig solche Beimengungen von Kieselerde, die, noch mehr zunehmend, dem Gesteine einen sandstein- oder mergelartigen Typus geben.

II. *Dolomitartige Gesteine.*

Am Hollenhagen in der Nähe von Salzuflen kommt ein dolomitartiger Kalkstein (Dolomit-Mergel) *) vor, in runden, länglichrundlichen und plattenförmigen kopfgrossen Stücken, die von einer meistens zerreiblichen braunen, ocherartigen, mehrere Zoll starken Umhüllung eingeschlossen sind. Der sehr harte, blaugraue Kern zerspringt in scharfkantige, an den Kanten schwach durchscheinende Bruchstücke. Im *Archiv der Pharmacie Bd. III, 2. R. S. 261* ist diess Gestein näher beschrieben.

Später haben wir ganz ähnliche Gesteine auch an anderen Stellen gefunden, wie in der Nähe von Talle, an der neuen Communalstrasse zwischen Hohnhausen und Lüdenhausen, am Windmühlenberge bei Lüdenhausen und an einigen anderen Orten.

Dolomit-Mergel von Talle.

Am Wege von der Kirchheide nach Talle, einem Kirchdorfe im Amte Varenholz, tritt ein Lager von diesem Gestein in quaderartigen Bänken auf. Es hat eine graulich-weisse und schwärzlich-graue Farbe, hin und wieder ist es röthlich und bräunlich-gelb gefärbt; auf den Kluftflächen bemerkt man oft einen Anflug von Mangandendriten und häufig trifft man Stücke, die eine mehr oder weniger fortgeschrittene Zersetzung zu einer ocherigen Masse zeigen. Auf dem frischen Bruche zeigt

*) Mit diesem Namen glauben wir für's erste diese Bildung am besten unterscheiden zu können, die in unserem Gebirge durch ihr ausgezeichnetes Auftreten die Aufmerksamkeit in Anspruch nimmt. Dieser Name ist jedenfalls bezeichnender als *Kieselkalkmergel.*

Digitized by Google

das Gestein meist eine grünlich-blaue Farbe. Es besitzt einen flachmuscheligen Bruch im Grossen und einen klein- und feinsplittrigen Bruch im Kleinen, ist ziemlich hart, wird aber vom Feuerstein geritzt und giebt am Stahl keine Funken; sein specifisches Gewicht ist 2,7. Das Pulver besitzt eine gelblichweisse Farbe.

Die Analyse dieses Minerals ergab dessen Bestandtheile in 100 Theilen zu:

Kohlensaurem Kalk	26,55
Kohlensaurer Bittererde	10,00
Kohlensaurem Eisenoxydul	22,42
Kieselerde	35,33
Thonerde	4,66
Spuren von Manganoxyd, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, und organischer Materie.	
Feuchtigkeit	1,00
	99,96.

In Bezug auf die organische Materie bemerken wir Folgendes:

Es wurden einige hundert Gran des Minerals mit Wasser ausgekocht und diese Auflösung verdunstet; sie hinterliess einen geringen bräunlich-gelb gefärbten Rückstand, welcher, in Wasser aufgelöst, durch Chlorbaryum eine Spur von Schwefelsäure erkennen liess, wie auch durch salpetersaures Silberoxyd einen starken Niederschlag gab, der eine flockige Beschaffenheit und röthlich-braune Farbe besass, ein Beweis, dass nicht allein Chlor dadurch gefällt worden war, sondern wahrscheinlich auch etwas organische Materie. Dieses wurde durch folgenden Versuch bestätigt. Der Niederschlag wurde in einem Glasröhrchen über der Weingeistlampe erhitzt, wodurch sich bald Silber reducirte und metallisch glänzend an den Wandungen des Röhrchens sich anlegte. Das Ganze wurde mit Salpetersäure behandelt, wodurch das reducirte Silber sich wieder auflöste und ein kleiner Rückstand von Chlorsilber blieb.

Es ist oben angeführt, dass das Gestein an vielen Stellen ein Zerfallen zu einer ocherartigen Masse darbietet; diese zersetzte Masse ist an dem Anstehenden, wie auf Kluftflächen des Gesteins oft von bedeutender Mächtigkeit und bildet einen braun-

Digitized by Google

gelben Ocher, der mitunter auch eine dunkle Umbrafarbe besitzt. Es war nicht ohne Interesse, die Zusammensetzung dieses Gesteins kennen zu lernen, um daraus die Veränderung zu beurtheilen, welche die feste Masse erleidet, wenn sie in diese ocherartige umgewandelt wird.

Die untersuchte Masse war röthlich und bräunlich-gelb, von erdigem Ansehen und lockerem Gefüge, daher leicht zerreiblich. Das Pulver hat eine schöne Ocherfarbe, durch Säuren brauset es nicht im mindesten auf, enthält also keine kohlensaure Verbindung mehr; durch Glühen wird es dunkler gefärbt, dem Eisenoxyde ähnlich.

Die Bestandtheile dieses Ochers sind in 100 Theilen:

Eisenoxyd	16,00
Kieselerde	66,40
Thonerde	12,00
Wasser	3,60
Talkerde, Ammoniak, Manganoxyd, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und organische Materie	Spuren.
	98,00.

Dolomit-Mergel von Lüdenhausen.

Zwischen Lüdenhausen und Hohnhausen, im Amte Varenholz, ungefähr eine halbe Stunde von ersterem Orte entfernt, unmittelbar an der neuen Communalstrasse, ist durch Abbau ein Gesteinlager entblösst, welches dem Muschelkalk zwar ähnlich sieht, aber auch sich davon schon im Aeusseren unterscheidet. Es bildet dieselben quaderartigen Lagen wie das oben angeführte dolomitische Gestein von Talle und stimmt auch mit diesem in seinen äusseren Kennzeichen überein.

Die Analyse hat folgende Zusammensetzung dieses Dolomit-Mergels in 100 Theilen ergeben:

Kohlensaurer Kalk	47,87
Kohlensaure Bittererde	31,09
Kohlensaures Eisenoxydul	10,05
Kieselerde	7,94
Thonerde	1,92
Feuchtigkeit	6,50
	99,37.

Digitized by Google

Dieser harte Dolomit-Mergel wie auch der ganz ähnliche vom Windmühlenberge bei Lüdenhausen werden wegen ihrer Härte als Unterlage unter die Zapfen der Mühlenräder, als sogenannter *Zapfenstein*, benutzt; vielleicht ist der Gehalt an Kieselerde auf die Härte des Gesteins nicht ohne Einfluss.

Diese dolomitischen Mergel mit ihren Ochern sind ein treues Analogon von demselben Gesteine, welches am Hollenhagen bei Salzuflen vorkommt und das wir früher im *Archiv der Pharmacie 2 R., Bd. III*, beschrieben haben. Die Bestandtheile des harten Korns dieses Minerals sind in 100 Theilen:

Kohlensaurer Kalk	51,10
Kohlensaure Bittererde	14,63
Kohlensaures Eisenoxydul	16,82
Kohlensaures Manganoxydul	0,50
Kieselerde	14,20
Thonerde	3,25
Salzsaure Verbindung	Spur
Wasser	0,40
	100,91.

Die umbraartige lockere Umhüllung, welche den festen, harten Kern einschliesst, besteht in 100 Theilen aus:

Kieselerde	62,86
Thonerde	10,60
Eisenoxyd	16,13
Manganoxyd	0,63
Kohlensaur. Kalk	1,73
Kohlensaure Bittererde, salzsaure Verbindung	Spuren
Wasser	7,30
	99,25.

Diese verschiedenen harten Dolomit-Mergel, welche in ihren äusseren Merkmalen sehr ähnlich sind, haben auch in qualitativer Hinsicht gleiche Bestandtheile. Der Procentgehalt derselben ist aber verschieden. Das Gestein von Talle hat den grössten Gehalt an Kieselerde, Thonerde und kohlensaurem Eisenoxydul, dagegen den geringsten an kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Bittererde. Der Bittererde-Gehalt ist dagegen am grössten und der Kieselerde-Gehalt am geringsten in dem Gestein von Lü-

Digitized by Google

denhausen. Die ocherartige Umhüllung zeigt mehr Uebereinstimmung in dem Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile und erscheint als eine Verbindung von Kieselerde mit Thonerde und Eisenoxydhydrat. Ist dieselbe aus einem dem innern festen Kerne ähnlichen Gesteine entstanden, so sind diesem der kohlensaure Kalk und die kohlensaure Bittererde nebst einem Theile des kohlensauren Eisenoxyduls entzogen, während der andere Theil des letzteren zersetzt wurde, der Art, dass es, nicht mehr geschützt durch die kohlensauren Erden, durch Anziehung von Sauerstoff in Eisenoxyd verwandelt worden ist und damit ebenfalls seine Kohlensäure verloren hat. Da durch eine solche Umwandlung der Dolomit-Mergel von Talle gegen die Hälfte und der vom Hollenhagen über $\frac{3}{4}$ seiner Masse verlieren würde, so liesse sich daraus leicht die lockere und poröse Beschaffenheit des entstandenen Ochers und auch die grössere Lockerheit des vom Hollenhagen gegen den von Talle erklären.

Auch in den Mergeln am Hollenhagen unter dem harten Dolomit-Mergel kamen sehr kalkreiche Ablagerungen vor, die dieselbe Ocherbildung darbieten. Dieser Kalkstein besteht aus

Kohlensaurem Kalk	80,8
Kohlensaurer Bittererde	2,6
Alaunerde und Eisenoxyd	0,8
Kieselerde	14,8
Wasser	1,0
	100,0.

Der braungelbe ocherartige Ueberzug, womit dieser Kalkstein umgeben ist, besteht dagegen in 100 Theilen aus:

Kohlensaurem Kalk	46,4
Kohlensaurer Bittererde	1,2
Thonerde und Eisenoxyd	8,8
Kieselerde	41,4
Wasser	2,0
	99,8.

In ähnlichen Mergeln finden sich etwas tiefer am Hollenhagen Einlagerungen von Brauneisenstein in derben knolligen Massen. Die Hauptmasse dieses Eisensteins ist glaskopfartig, *schlackiger, dichter Brauneisenstein*, und besteht aus:

Digitized by Google

Eisenoxyd	75,7
Manganoxyd	3,7
Kieselerde	6,9
Alaunerde	0,2
Wasser	13,5
	100,0.

Die bräunlich-gelbe Masse, Thoneisenstein, welche mit dem schlackigen Brauneisenstein verbunden ist, besteht aus:

Eisenoxyd	46,4
Manganoxyd	3,0
Kieselerde	33,0
Alaunerde	7,4
Wasser	10,2
	100,0.

Auf der Höhe des Hollenhagen liegt in ähnlichen Mergeln ein Gestein mit blättrig-körnigem Bruch mit vielen eingesprengten weissen, dem Kalkspath ähnlichen Partikeln. Diess Gestein ist sowohl im Aeussern wie auch nach seinen Bestandtheilen dem wahren Dolomit ähnlich. Es besteht in 100 Theilen aus:

Kohlensaurem Kalk	55,3
Kohlensaurer Bittererde	34,4
Kohlensaurem Eisenoxydul	8,7
Kieselerde	0,8
Alaunerde, Manganoxydul, organisch-bituminöse Substanz	Spuren
Wasser	0,6
	100,0.

Was die Lagerungsverhältnisse der harten Dolomit-Mergel betrifft, so lassen sich dieselben bis jetzt nicht bestimmt nachweisen. Bei Talle wird derselbe von Keupermergeln bedeckt, die Unterlage ist jedoch nicht zu beobachten, der Muschelkalk steht aber nicht weit davon zu Tage. Am Hollenhagen steht der Muschelkalk am Fusse des Berges zu Tage, die Abhänge bestehen aber zum Theil aus Gliedern der Keuperformation, so dass diese angelagert sein müssen, wenn der Dolomit-Mergel zum Muschelkalk gehört. Ganz ähnliche Verhältnisse treten am Windmühlenberge bei Lüdenhausen auf, während beim Vorkommen des harten Dolomit-Mergels am Wege zwischen Hohnhausen und Lüdenhausen die Keuperformation zu fehlen scheint.

Digitized by Google

In der Keuperformation kommen mit Sandsteinen und mit Thonkiesel ebenfalls Ochermassen vor; so namentlich am Hollenhagen, am Biberge bei Lemgo, auf den Höhen bei Welstorf und bei Almena im Amte Varenholz, bei Lüerdissen unweit Lemgo u. s. w. Bei Lüerdissen geht der körnige Sandstein in Ocher oder vielmehr in einen sehr eisenschüssigen, lockeren, zerreiblichen Sandstein über. Am Biberge bei Lemgo zeigt sich dagegen ein Uebergang von Thonkiesel in wahren Ocher. Der Thonkiesel erhält eine mehr gelbe Farbe und wird von einer Ocherschicht bedeckt. Bei Almena, in der Nähe des Exterthales, findet sich eine Ocherschicht auf blaugrauem Thonkiesel, dieser aber hat keine Veränderung erlitten. Am Hollenhagen kommen ebenfalls schwache Ocherschichten zwischen mehr oder weniger gelbgefärbten Thonkieselmergeln vor. Am südlichen Abhange daselbst findet sich aber ein nicht unbedeutendes Ocherlager von gelber und bräunlich-gelber Farbe. In den meisten Stücken ist dieser Ocher zerreiblich, in anderen findet sich im Innern eine feste, dem Thonkiesel ähnliche Masse; noch andere Stücke von mehr braungelber Farbe haben einen mehr körnigen Bruch, schliessen mitunter Quarzkrystalle ein und scheinen einem körnigen Sandsteine, welcher in der Nähe ansteht, angehört zu haben. Ein Thonkiesel in der Nähe dieses Ochers enthielt in 100 Theilen:

Kieselerde	77,2
Thonerde	14,5
Eisenoxydul	3,5
Kohlensauren Kalk	0,3
Kohlensaure Bittererde	0,1
Wasser	4,2
	99,8.

Der Ocher selbst ist dagegen zusammengesetzt in 100 Theilen aus:

Kieselerde	56,9
Thonerde	14,3
Eisenoxyd	22,4
Manganoxyd	0,8
Kohlensaurem Kalk	0,2
Kohlensaurer Bittererde	0,1
Wasser	5,3
	100,0.

Digitized by Google

III. Muschelkalk.

In dem Muschelkalk unserer Gebirge ist der Gehalt an kohlensaurer Bittererde gegen den der dolomitischen Gesteine höchst unbedeutend. Es enthält z. B. der Muschelkalk

	v. Hollenhagen	v. Schieder.
Kohlensauren Kalk	83,83	83,20
Kohlensaure Bittererde	1,76	2,33
Kieselerde	10,66	9,00
Thonerde	0,03	0,66
Eisenoxydul	1,73	2,00
Manganoxyd	0,06	Spuren
Wasser	1,93	2,00
	100,00	99,19.

Unweit der Dalbke an der Chausee zwischen Langenholzhausen und dem Bruchkruge im Amte Varenholz steht ein mächtiges Gesteinlager zu Tage, welches dem Muschelkalk ähnlich scheint, aber doch nicht damit zu identificiren ist. Dieses Gestein hat eine weissliche Farbe, ist locker, von schiefriger Textur, lässt sich leicht in Blätter zerschlagen, mitunter ist es vollständig zerfallen und fast zerreiblich. Dieses Gestein wird vielfach als Masse zum grünen Glase benutzt. Die Bestandtheile dieses Minerals in 100 Theilen sind:

Kieselerde	36,14
Kohlensaurer Kalk	30,98
Kohlensaure Bittererde	11,38
Kohlensaures Eisenoxydul	16,96
Thonerde	3,33
Wasser	2,00
	100,79.

Dieses Gestein könnte als ein dolomitischer Mergel charakterisirt werden, in welchem die Dolomitmasse mit Kieselerde und Thonerde verbunden ist, analog wie in den Keupermergeln kohlensaurer Kalk mit diesen beiden Erden gemengt ist.

(Fortsetzung folgt.)

Digitized by Google

LXXVII.

Chemische Untersuchung einiger Braunkohlenarten und technische Versuche mit denselben.

Von

H. REINSCH.

A. Bituminöses Holz von der Grube Verau in der Oberpfalz in Baiern.

a) Physische Merkmale.

Es besteht theils aus dichten, grossen, mit Rinde versehenen, deutliche Holztextur besitzenden Stücken, theils aus kleineren, spröden, flachen, rindenlosen Stückchen. Auf allen Durchschnittsflächen des ersteren lässt sich die Holztextur genau erkennen, wie auch die Jahrringe auf dem Querschnitt. Mit einem Horn lässt es sich glatt poliren, wobei dann die Textur vorzüglich deutlich zu bemerken ist, auch lässt es sich mittelst Lacklösung schön glänzend machen, wodurch es ein fast schwarzes, dem Ebenholz ähnliches Ansehen bekommt. Doch lässt es sich nicht in grösseren Stücken zu Schreinerarbeit benutzen, da es Risse bekommt. — Die Rinde war bei einem Stück $^3/_4$″ stark, in Stücke zerrissen und glich ganz der Fichtenrinde; ebenso hatte die Maser auf der Längenfläche ganz das Ansehen von Fichtenholz, mehrere Schreiner, die ich darüber befragte, erkannten es ebenfalls für das Holz dieses Baumes *(Pinus Abies)*. Jedoch konnte ich unter den Kohlen keine Ueberbleibsel von Zapfen entdecken. Zwischen der Rinde und dem Splinte befinden sich hie und da deutliche Sterne von Gipskrystallen, zuweilen auch ein geringer Anflug von natürlichem Vitriol. Gewöhnlich besitzt es eine gelbbraune Farbe, giebt zerrieben ein zimmtbraunes Pulver, riecht und schmeckt schwach vitriolartig. Es ist schwerer als Wasser, indem es in demselben untersinkt; sein Volumengewicht, mit dem des Wassers verglichen, verhält sich wie 1,040 : 2,000.

b) Verhalten gegen das Feuer.

Ein Stückchen Holz, mit der Zange über die Lichtflamme gehalten, fängt an zu dampfen unter Verbreitung eines asphalt-

Digitized by Google

ähnlichen Geruchs, entzündet sich, brennt mit grosser russender Flamme wie ein Harz, zuletzt verlischt es; hält man das Stückchen von Neuem über die Flamme, so verbrennt es mit einem bläulichen Flämmchen, indem es an Volumen zunimmt, zuletzt verlischt auch dieses, die Kohle glüht noch eine Weile fort, indem sie sich in eine röthlich-weisse Asche verwandelt; die Asche war für sich unschmelzbar.

c) Quantitative Untersuchung.

1) Wassergehalt.

1000 Grm. bituminöses Holz wurden fein gerieben und eine Stunde einer Temperatur von 80° R. ausgesetzt, dabei entwickelte sich ein schwacher Asphaltgeruch. Die Substanz hatte dadurch 430 Grm. oder 43% verloren.

2) Wässrige Extraction.

1000 Grm. Substanz wurden mit Wasser 12 Stunden lang digerirt, bis zum Kochen erhitzt und nach Abseihung der Flüssigkeit nochmals mit Wasser ausgekocht. Die Flüssigkeit schillerte kaum in's Gelbliche, reagirte schwach röthend auf Lakmuspapier und besass einen Eisengeschmack. Zur Trockne verdampft, hinterliess sie kleine weisse Nadeln und einen Rand von organischer Substanz, sie wog 14 Grm. Die Masse wurde in ein wenig Wasser aufgelöst, wobei ein Salz zurückblieb, welches 4 Grm. betrug und als Gips erkannt wurde. Schwefelwasserstoffgas gab mit der angesäuerten Flüssigkeit keine Trübung, Aetzkalilauge eine starke grüne Fällung, salpetersaures Silber eine schwache Trübung, oxalsaures Ammoniak einen geringen und phosphorsaures Ammoniak einen unbedeutenden Niederschlag. Die Flüssigkeit enthielt also viel schwefelsaures Eisen und Spuren von Kalk- und Talkerde; nach Abfiltration der Niederschläge konnte mittelst kohlensaurem Kali auch noch ein Gehalt von Thonerde nachgewiesen werden.

3. Weingeistige Extraction.

Der Rückstand von 2 wurde zu wiederholten Malen mit Weingeist von 75% digerirt und zum Kochen erhitzt. Die vereinigten Auszüge waren klar, braunroth, ähnlich einer Tinctur von Guajakholz, besassen einen schwachen nicht unangenehmen

Digitized by Google

Geruch, ein Tropfen davon, auf ein Glas gebracht, hinterliess ein weisses pulveriges Harz. Nachdem $^2/_3$ vom Volumen des Weingeistes abdestillirt worden waren, wurde der Rückstand der Ruhe überlassen; dabei hatten sich braune Flokken abgeschieden; da diese nur Harz zu sein schienen, so wurde die ganze Flüssigkeit bei mässiger Wärme zur Trockne abgedunstet, dabei schieden sich schwarze, ölige Tropfen aus, welche sich am Rande der Schale anhefteten; zuletzt blieb ein gelbliches Wasser über dem ausgeschiedenen Harze stehen, aus welchem sich gelbe Flocken abschieden, und welches einen Eisengeschmack besass. Zur vollkommenen Trockne abgedampft wog der Rückstand 19 Gr. Dieser wurde nun zuerst:

a) mit Wasser übergossen und ausgekocht, dabei entstand eine gelbliche Lösung von eigenthümlichem guajakähnlichem Geruch, welche auf Lakmuspapier sauer reagirte, durch Gallustinctur und blausaures Kali nicht verändert wurde, also kein Eisen enthielt, salpetersaurer Baryt wurde dadurch kaum getrübt; essigsaures Kupfer erzeugte einen grünlichen, essigsaures Blei einen weisslichen, salzsaures Eisenoxyd keinen Präcipitat. Nach dem Abdampfen der übrigen Flüssigkeit blieb eine harzartige Masse zurück; es bestand demnach der wässerige Auszug vorzüglich aus einer Auflösung der Harzsäure mit etwas Extractivstoff. Das Harz hatte durch die Behandlung mit Wasser 4 Gr. verloren; es wurde nach dem Trocknen mit:

b) Aether digerirt, so lange dieser noch gefärbt wurde; es entstand eine braunrothe Tinctur, welche, der freiwilligen Verdampfung überlassen, ein gelbbraunes klares, 5 Gr. wiegendes Harz zurückliess. Dieses war nach dem Austrocknen sehr spröde, so dass es sich leicht zu einem gelblichen Pulver zerreiben liess; auf Platindraht über die Lichtflamme gehalten, fing es an zu schmelzen, einen angenehmen Geruch wie brennenden Bernstein zu entwickeln, sich zu entzünden, mit einer leuchtenden, grossen, stark russenden Flamme zu verbrennen, ohne Rückstand zu hinterlassen. Ein Stückchen von dem Harz im Platinlöffel erhitzt, schmolz, stiess weisse nach Bernstein riechende Dämpfe aus, blähte sich auf und hinterliess eine voluminöse glänzende Kohle, welche bei stärkerer Erhitzung ohne Zurücklassung von Asche verbrannte. Etwas Harz, in einer Glasröhre erhitzt, schmolz, nach vorhergegangenem Aufblähen

Digitized by Google

schnell zu einem klaren Liquidum, es entwickelten sich weisse Dämpfe, welche nicht die entfernteste Aehnlichkeit mit jenem aus dem Holz entwickelten stinkenden Dampfe hatten, der Gestank scheint demnach nur von dem im Holze enthaltenen Schwefelkies herzurühren; es konnte übrigens dabei keine Spur von einem krystallinischen Anflug bemerkt werden. Das Harz wurde von kalter Aetzkalilauge kaum angegriffen, in kochender löste es sich nach und nach auf, aus der Lösung wurde es durch Säuren in braunen Flocken gefällt.

d. Das von b rückständige, pulverige, 10 Gr. wiegende Harz wurde mit Weingeist von 75% übergossen, worin es sich sogleich zu einer braunschwarzen, bei durchfallendem Lichte dunkelrothen Tinctur auflöste. Nachdem der Weingeist wieder verdampft war, bildete es ein dunkelbraunes unter dem Mikroskop Spuren von Krystallisation verrathendes Pulver. Auf Platindraht über der Lichtflamme bläht es sich auf wie Borax, ohne zu schmelzen, entzündet sich und verbrennt unter Ausstossung von weissen Dämpfen und stark russender Flamme, ein feines Gewebe von röthlicher Asche zurücklassend. Im Platinlöffel bläht es sich auf, ohne zu schmelzen und sich zu entzünden, und hinterlässt eine nur langsam zu verbrennende voluminöse Kohle. In einer Glasröhre erhitzt, entstehen zuerst Wasserdämpfe, dann bläht es sich auf, ein Stückchen von der Grösse einer Linse wächst dabei zu dem Volumen einer Bohne an, es entwickeln sich Dämpfe, welche wie die Braunkohle riechen. Mit Aetzlauge übergossen, entsteht sogleich eine schwarze Lösung, die an den Kanten kirschroth erscheint; diese wird durch Verdünnung mit Wasser nicht getrübt, Säuren schlagen daraus das Harz in gelbbraunen, gallertartigen Flocken nieder. Daraus ergiebt sich, dass in dem bituminösen Holz zwei bestimmt zu unterscheidende Harze enthalten sind; man kann das in Aether lösliche α Harz, das in Weingeist lösliche β Harz nennen.

4. *Extraction mit Aetzkalilauge.*

Der Rückstand von 3 wurde vollkommen getrocknet, er wog noch 529 Gr., und mit Aetzkalilauge 12 Stunden lang digerirt, dann eine halbe Stunde lang gekocht. Die braunschwarze Flüssigkeit wurde abgeseiht und der Rückstand so lange mit

Digitized by Google

Wasser ausgesüsst, als dieses noch gefärbt ablief; letzterer war durch die Behandlung mit der Lauge im Ansehen nicht verändert worden; sein Gewicht betrug nach dem Trocknen 515 Gr. Die Lauge hatte demnach 14 Gr. extrahirt.

Bei Vermischung gleicher Theile kalischer Lösung mit Alkohol entstand eine Trübung, die sich nach und nach in braunen Flocken ablagerte, aber nicht im entferntesten gallertartig war. — Durch Säuren wurde die Lösung gelb flockig gefällt. Auf eine verdünnte mit Schwefelsäure etwas übersättigte Lösung wirkte Jodtinctur nicht. Essigsaures Blei gab damit einen schmuzig-braunen, salzsaures Eisenoxyd einen grünlich-braunen Niederschlag. Aus diesem ergiebt sich, dass die aus dem bituminösen Holze durch Aetzlauge lösliche Substanz eine huminähnliche sei. Eigenthümlich ist es, dass das bituminöse Holz nur in so geringer Quantität in Kalilauge löslich ist, da doch das frische Fichtenholz weit weniger in Kalilauge unlösliche Pflanzentheile hinterlässt; dieses scheint nur darin zu liegen, dass alle gummigen und stärkmehlartigen Theile bereits in Kohle verwandelt sind, welche unauflöslich in Aetzlauge ist; deshalb würde wahrscheinlich auch das bit. Holz durch Behandlung mit Schwefelsäure keinen Zucker geben, wie es mit dem frischen der Fall ist.

5. *Asche.*

Diese ist gelbröthlich, zart anzufühlen und besitzt einen schwachen Geschmack nach Schwefelleber; mit Säuren braust sie schwach auf, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas.

α. 100 Gr. davon, einige Male mit Wasser ausgekocht, gaben eine wasserklare, neutral reagirende Lösung; bei Verdampfung derselben schieden sich im Anfang nadelförmige Kryställchen aus, zuletzt bildeten sich grössere rhombische Tafeln. Als die Salzmasse trocken und der Boden der Abdampfschale etwas heisser ward, entwickelten sich Schwefeldämpfe und die Masse nahm an einigen Stellen eine gelbe Farbe an, was mir bewies, dass unter den Salzen ein unterschwefligsaures enthalten sei; wahrscheinlich waren obenerwähnte grosse Krystalle unterschwefligsaurer Kalk. Bei Auflösung der trocknen 30 Gr. wiegenden Salzmasse in 240 Gr. Wasser blieb

Digitized by Google

ein weisses krystallinisches Salz zurück, welches getrocknet 3,6 Gran betrug und Gips war. Die Auflösung wurde mit Weinsteinsäure stark übersäuert und der Ruhe überlassen; es schieden sich bald kleine Krystalle von Weinstein aus. Nach 24 Stunden wogen die abgeschiedenen Weinsteinkrystalle 2,5 Gran, dazu kommt noch 1 Gran, als in der Flüssigkeit enthalten, diese auf kohlensaures Kali reducirt, betragen 0,9 Gran oder nahe nahe 1%; ausserdem fand sich in der Flüssigkeit noch schwefelsaure Thonerde, salz- und unterschwefligsaure Kalkerde, nebst Spuren von Kalkerde, welche nicht näher quantitativ bestimmt wurde, da es zu keinem Resultate geführt haben würde.

β. Der in Wasser unlösliche Rückstand des Salzes wurde mit Salpetersalzsäure so lange gekocht, als sich noch etwas davon aufzulösen schien, dabei entwickelte sich im Anfang etwas Schwefelwasserstoffgas, welches vom Schwefeleisen in der Asche herrühren mochte. Die abfiltrirte Flüssigkeit war klar rothgelb, Schwefelwasserstoffgas brachte damit eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel hervor, aber keine Spur von einem anderen, durch dieses Gas fällbaren Metall. — Die Hälfte der Lösung wurde mit Aetzkali im Ueberschuss gefällt, wobei ein reichlicher ochergelber Präcipitat entstand, hierauf die Lauge von dem Eisenoxyd abfiltrirt, mit Salzsäure übersättigt und mit kohlensaurem Ammoniak wieder neutralisirt; dadurch entstand nur eine ganz geringe Trübung, also nur eine Spur von Thonerde. Der andere Theil der Lösung wurde mit Ammoniak gefällt, von dem Oxyd abfiltrirt, mit oxalsaurem Kali vermischt, wodurch ein reichlicher, flockiger, durch phosphorsaures Natron ein krystallinischer Präcipitat entstand; daraus ergiebt sich, dass die in den Säuren löslichen Bestandtheile aus Eisenoxyd und Kalkerde mit einer Spur von Thonerde bestanden, welche an Schwefelsäure gebunden waren. Der von der sauren Lösung abfiltrirte unlösliche Rückstand betrug 20 Gran, die Säure hatte demnach 50 Gran ausgezogen, er bestand aus kohligen Theilen mit feinem Sande.

d) Trockene Destillation.

500 Gran zerriebenes bituminöses Holz wurden in einer mit tubulirter Vorlage und Gasentbindungsröhre versehenen

Digitized by Google

Retorte der Destillation unterworfen. Dabei entwickelten sich im Anfang Wasserdämpfe, dann destillirte ein farbloses Oel über und eine bedeutende Menge stinkendes Gas wurde entbunden, von welchem eine Quantität zur Untersuchung aufgefangen wurde. Nachdem die Retorte bis zum Glühen erhitzt worden war, entwickelten sich gelbe Dämpfe, welche sich in deren Hals zu einem butterartigen gelben Oele verdichteten. Nach Beendigung der Destillation fand sich in der Vorlage eine hellgelbe etwas trübe Flüssigkeit, ein braunes dickes Oel lag zu Boden und eine geringe Menge eines leichteren gelblichen Oeles schwamm auf der Flüssigkeit; das ganze Destillat wog 279 Gran, also mehr als die Hälfte von dem bituminösen Holz, der Verlust der Retorte betrug 322 Gran, der Ueberschuss des letzteren beträgt 43 Gran, was für die Gasarten in Anschlag zu bringen ist; in der Retorte blieb eine grauliche glänzende Kohle zurück.

1) *Brenzliches Oel.*

Dieses wurde durch ein nassgemachtes Filtrum von der Flüssigkeit getrennt; es wog 25 Grm., war braun, butterartig, besass einen durchdringenden, fast betäubenden Fischthrangeruch, der so stark war, dass er die Augen zu Thränen reizte, was dem Gehalt an kohlen- und essigsaurem Ammoniak zuzuschreiben ist, und einen aromatisch stechenden Kreosotgeschmack. Bei der Destillation des Oeles mit Wasser ging zuerst ein auf dem Wasser schwimmendes ungefärbtes Oel über, dann kamen weingelbe Oeltropfen, welche im Wasser untersanken, in der Retorte blieb eine schwarze stinkende Masse zurück; es verhält sich also ähnlich dem Theer aus Fichtenholz.

2) *Wässrige Flüssigkeit.*

Diese war nach dem Filtriren vollkommen klar, wog 254 Grm., hatte eine gelbliche Farbe, denselben Thrangeruch wie das Oel und einen brenzlichen, stechenden Geschmack. Sie wurde der freiwilligen Verdampfung überlassen; dabei schied sich eine ziemliche Menge eines dicken, braunen Oels aus, in welchem sich kleine Krystalle absetzten; dieses besass den Thrangeruch im höchsten Grade und ist vielleicht eine Verbindung von Kreosot mit Schwefel. Die ausgetrocknete Masse

Digitized by Google

wurde von neuem mit Wasser übergossen, wodurch das Brandharz ungelöst zurückblieb; diese Flüssigkeit gab mit Eisenoxydsalzen schöne grüne Färbungen, Leimsolution wurde dadurch gefällt, ich hielt sie für *Gerbsäure*. Doch besass ich nicht genug Flüssigkeit, um dieses bestimmt darzuthun. Bringt man in das brenzliche Wasser einen Tropfen Salmiakgeist, so entsteht sogleich eine feuerrothe Färbung; diese Verbindung wirkt auf die verdünntesten Lösungen von Eisenoxydsalzen stark grünend. Ausser diesem Stoff war noch etwas *essigsaures Ammoniak* in der Flüssigkeit enthalten.

3) *Die Gasarten*

rochen nur schwach nac Schwefelwasserstoffgas, mit Aetzkalilauge in einem Cylinder in Berührung gebracht, verschwand $^1/_4$ vom Volumen des Gases, welches für Schwefelwasserstoffgas gehalten wurde, der Rückstand verbrannte mit blaulicher Flamme und bestand aus Kohlenoxyd- und Halbkohlenwasserstoffgas.

4) *Die Kohle*

wog 178 Grm. oder 35% von dem bitum. Holze, sie wurde in einem eisernen Löffel zum Glühen erhitzt, wobei sie sich entzündete und einige Augenblicke mit heller glänzender, hierauf mit einer blauen Flamme nur langsam zu Asche verbrannte; letztere betrug 17 Grm. oder 3,4% vom Holz; ihre Bestandtheile sind bereits oben angeführt worden.

B. Braunkohle von der Grube Verau.

a) Physische Merkmale.

Die Braunkohle besteht aus Stücken von verschiedener Grösse, welche beim Austrocknen in eckige Stücken zerspringen; sie besitzt eine fast schwarze Farbe, hie und da Holztextur, ist dicht, schneidet sich speckig, giebt zerrieben ein grauschwarzes Pulver, riecht und schmeckt ziemlich stark vitriolartig. Sie scheint aus einer innigen Vereinigung von zum Theil ganz verwesten Pflanzentheilen, wahrscheinlich von Nadeln, Früchten, Moosen, Gräsern etc. zu bestehen, doch lässt sich nichts Bestimmtes mehr, weder mit blossem, noch mit bewaffnetem Auge unterscheiden, hie und da finden sich kleine runde Samen, zuweilen auch eine kleine zusammengepresste

Digitized by Google

Nuss, deren Abstammung nicht mit Gewissheit nachgewiesen werden kann; Blätterabdrücke konnte ich keine entdecken. Es ist daraus zu schliessen, dass dieses Lager unter weit grösseren äusseren Bewegungen wie jenes bei Arzberg entstanden sei, wo die feinsten Pflanzentheile, ja sogar Fische vollkommen erhalten sind. Hie und da fand ich auch Stücke von fast unverwesten Holztheilen, welche mit Stücken von wirklicher Holzkohle untermengt waren; letztere haben ihre Entstehung wahrscheinlich einem Blitzschlage zu verdanken. Die Kohle ist übrigens durchgängig mit feinem Schwefelkies gemengt, manchmal ist sie ganz in denselben verwandelt; solche Stücke überziehen sich an der Luft bald mit einem Anflug von Vitriol. Sie schwimmt auf dem Wasser, selbst nachdem die Luft durch gewaltsames Unterdrücken ausgetrieben worden war; nachdem sie aber eine Nacht darin gelegen, hatte sie ein glänzend schwarzes Ansehen gewonnen und war untergesunken. Das Volumengewicht der Kohle verhält sich zu dem des Wassers wie 0,941 : 1,000.

b) Ein Stückchen Braunkohle, über die Lichtflamme gehalten, dampft, ohne sich zu entflammen, fängt an zu glühen unter Entwickelung eines starken Schwefelgeruchs und verbrennt wie Torf mit Zurücklassung eines gleich grossen Aschenvolumens. In der Löthrohr-Flamme erhitzt, verbrennt sie mit einer blauen Flamme, die Asche ist unschmelzbar und gleicht fast dem *Caput mortuum* der Vitriolhütten. Bei der Erhitzung eines Stückchens in einer Glasröhre entwickeln sich weisse asphaltähnlich riechende Dämpfe, die sich zu einem milchigen Wasser condensirten, welchem jener thranartige Geruch des Holzproductes ganz abgeht.

Um Wiederholungen zu vermeiden, so beziehe ich mich bei der weiteren Untersuchung auf jene des bitum. Holzes, da ich denselben Weg eingeschlagen habe.

c) 1. 1000 Gr. verloren durch's Trocknen 300 Gr. Dabei entwickelte sich ein starker Schwefelgeruch.

2. Durch Auskochung mit Wasser entstand eine gelbgefärbte, stark nach Eisen schmeckende Lauge, welche, zur Trockne abgedampft, 72 Gr. wog und aus 8 Theilen Gips mit Spuren von Talkerde, und 64 Gr. Vitriol bestand, der krystallisirt 80 Gr. betrug, also 8% von der angewandten

Digitized by Google

Braunkohle. Hieraus geht hervor, dass sich diese Kohle mit Vortheil zur Vitriolbereitung benutzen liesse.

3. Durch Behandlung mit Weingeist entstand eine schwarzbraune, klare Tinctur, aus welcher sich nach zwölfstündiger Ruhe dendritenartig zusammengehäufte Flocken abgeschieden hatten; bei der Abdestillation des Weingeistes schied sich ein schwarzbraunes Harz in Tropfen aus, welches beim Herausnehmen so spröde war, dass es sich zwischen den Fingern zu einem braunen Pulver zerdrücken liess. Der überdestillirte Weingeist hatte einen angenehmen asphaltähnlichen Geruch, welcher durch Vermischung des Alkohols mit Wasser noch stärker wurde, woraus hervorgeht, dass auch eine Spur ätherischen Oels in den Kohlen enthalten sei. Bei Abdampfung der rückständigen Flüssigkeit zur Trockne bedeckte sich die Flüssigkeit mit einer, mit den schönsten Farben spielenden Regenbogenhaut, diese ist eine Verbindung von Eisen mit Harz und lässt sich auch auf anderem Wege darstellen; bringt man sie auf ein dunkles Papier, so behält sie ihr Farbenspiel. Der weingeistige Auszug betrug nach dem Trocknen 54 Gr., aus diesem zog

α) Wasser eine braune sauer reagirende Lösung, welche sich ähnlich wie die von dem bit. Holze verhielt, und 17 Gr. betrug.

β) Aether zog aus dem Rückstand von α ein ähnliches Harz wie das α Harz des bit. Holzes aus, doch war es ein wenig dunkler von Farbe, und betrug 28 Gr.

γ) Der pulverige Rückstand von β löste sich leicht in Alkohol auf, auf dem Boden des Kölbchens hatte sich aber eine Menge kleiner gelber Krystalle abgesetzt, welche ich für ein honigsteinsaures Salz hielt; ich wusch sie mit Weingeist und Wasser aus und erwärmte sie in einer Glasröhre; sie schmolzen, wurden vollkommen sublimirt und waren Schwefel; daraus geht hervor, dass in der Braunkohle auch freier Schwefel enthalten sei; das im Weingeist lösliche Harz war ganz identisch mit dem β Harz des bitum. Holzes.

4. Kalilauge zog aus dem mit Weingeist behandelten Rückstande 59 Gr. aus, jedoch schwamm auf der Lauge eine dünne Fetthaut; es scheint in der Braunkohle auch eine fettige Substanz enthalten zu sein. Der kalische Auszug verhielt sich wie der vom bit. Holz. Die rückständige unlösliche Braunkohle war

Digitized by Google

nach dem Trocknen zusammengebacken, kohlenschwarz und hatte ein ganz asphaltähnliches Ansehen; sie scheint ähnlich der Substanz zu sein, welche Lampadius in Anthracit entdeckt *(s. dieses Journ. IV. 393.)* und Kohlenhydrat genannt hat.

5. Die Asche war ein gelbrothes, zartes Pulver. *α.* Wasser zog daraus 10 %, also $\frac{1}{3}$ weniger als aus der Holzasche, ein Gehalt von Kali konnte darin nicht nachgewiesen werden; bei der Vermengung der Lösung mit Weinsteinsäure wurde aber etwas Schwefelwasserstoffgas entwickelt und Schwefel ausgeschieden, 3 Theile Gips waren zurückgeblieben. *β.* Der Rückstand verhielt sich, mit Salpetersäure gekocht, wie der von der Holzasche, nur fand sich in der Lösung eine bedeutende Menge schwefelsaurer Thonerde; unlöslicher, sandig-kohliger Rückstand waren 33 Gr. geblieben.

d) Bei der trocknen Destillation ging ein milchiges Wasser über, ein gelbes dickeres Oel als vom bit. Holz und eine weit grössere Menge Schwefelwasserstoffgas wurde entwickelt, so zwar, dass das Wasser, unter welchem es aufgefangen wurde, sauer reagirte. Die Flüssigkeit wog 223 Gran, die Retorte hatte 270 Gran an Gewicht verloren, es waren also an Gasarten 47 Gran entwickelt worden. 1. Das Oel betrug 28 Gran und verhielt sich wie das vom bit. Holz. 2. Die wässrige Flüssigkeit war trübe, reagirte kaum sauer und hatte viel Aehnlichkeit in Geruch und Geschmack mit Hirschhornspiritus. Auf Eisenoxydsalze wirkte sie grünend, doch weniger stark als jene vom bit. Holz. 3. Von dem Gase wurde die Hälfte von Kalilauge eingesogen, der Rückstand brannte mit bläulicher Flamme. Der Gehalt von Schwefelwasserstoffgas ist also hier viel grösser als bei jenem aus dem bit. Holze erhaltenen. 4. Die in der Retorte zurückgebliebene Kohle war dunkelschwarz und wog 230 Gran oder 46 % von der Braunkohle; sie entzündete sich leicht und verglimmte wie Zunder unter Entwickelung von schwefliger Säure, eine gelbrothe 10 % von der Braunkohle betragende Asche zurücklassend.

Zur bequemeren Uebersicht habe ich die sämmtlichen Resultate in folgender Tabelle zusammengestellt.

Digitized by Google

Nach	Bitumi-nös. Holz.	Braun-kohle.
a. Volumengewicht, das Wasser zu 1000	1,040	0,941
c. 1. Wassergehalt in 1000 Theilen	0,430	0,300
2. Wässriger Auszug von 1000 Theilen, enthaltend Gips	0,004	0,008
Schwefelsaur. Eisenoxydul, Thonerde und Talkerde	0,010	0,064
3. Weingeistiger Auszug		
α. Extractivst. mit Harz und Salzen	0,004	0,017
β. In Aether lösliches Harz	0,005	0,028
γ. In Weingeist und Kalilauge lösliches Harz	0,010	0,008
Freier Schwefel krystallisirt	0	0,001
4. Auszug mit Aetzlauge, huminartige Substanz	0,014	0,059
Unlöslicher Rückstand (B Kohlenhydrat)	0,515	0,506
Verlust	0,008	0,009
5. Die Asche enthält in 100 Th. in Wasser lösliche Substanzen α. Gips	3,6	3,0
Unterschwefligs. Kali	1,9	
Unterschwefligs. Kalk (Thon- u. Talkerde)	25,4	7,0
β. In Königswasser lösliche Theile, Schwefelsaures Eisenoxyd (Thon- u. Talkerde)	50,0	57,0
Unlöslicher sandig-kohliger Rückstand	20,0	33,0
d. Producte der trocknen Destillation von 500 Th.		
1. Brenzliches Oel	25	28
2. Brenzliches, gerbsäurehaltiges Wasser	254	195
3. Kohlenoxyd-Halbkohlenwasserstoff-Schwefelwasserstoffgas	43	47
4. Kohle	178	230
Asche	(17)	(50)

Als ich später eine grössere Menge von dem brenzlichen Wasser bereitet hatte, stellte ich Versuche über dessen Essigsäuregehalt an, der freilich sehr gering ist, so dass es nicht zur Holzessigbereitung benutzt werden kann. Stolze hat eine Tabelle über das Verhältniss der Producte bei der zerstörenden Destillation der Holzarten angegeben; es ist nicht uninteressant, diese mit den Resultaten der Braunkohlendestillation zu vergleichen.

Digitized by Google

100 Theile lufttrocknes Holz geben:

Holzsäure.		Von welcher ℥j sättigt kohlensaur. Kali.	Brenzliches Oel.	Kohle.
Tanne	41,2	29 Gr.	13,70	21,2
Fichte	42,2	28 —	11,80	21,5
Bitumin. Holz	50,8	2,5 -	5,00	35,6
Braunkohle	39,0		5,60	46,0.

C. Schieferkohle von Arzberg.

Sie besteht grossentheils aus schiefrigen graubraunen Stükken, welche aus Kohle und granitischem Sande gemengt sind, zuweilen wird sie dunkelbraun ohne Einmengung von Sand; ein kleiner Theil davon besteht aus Conglomeraten von Blättern, welche deutlich unterschieden werden können, oder aus breitgedrückten Nüssen.

Zur Untersuchung wurde die schiefrige, sandige Kohle verwendet.

Ueber der Lichtflamme dampft sie, entzündet sich und verbrennt mit einem schwach leuchtenden Flämmchen.

Beim Trocknen verlieren 1000 Grm.	160
In Wasser lösliche Theile, vorzüglich schwefelsaure Thonerde mit wenig schwefelsaurem Eisenoxydul	30
In Weingeist lösliche Theile. Diese bestehen aus 2 Harzen.	28
Aetzammoniak zieht aus dem Rückstand noch etwas aus.	
Asche aus Sand, Schwefeleisen, Calcium und Gips bestehend	450.

Bei der trocknen Destillation von 1000 Gr. entwickelte sich fast reines Schwefelwasserstoffgas. Eine wasserklare Flüssigkeit, welche 210 Gr. betrug, wovon 12 Gr. braunes, auf dem Wasser schwimmendes, fettartiges Oel waren. Die abfiltrirte Flüssigkeit fällte Eisenoxydsalze grün, und die Farbe hielt sich mehrere Tage.

Diese Kohle wird wegen ihres grossen Aschengehaltes,

Digitized by Google

welcher fast die Hälfte beträgt, nur geringen Vortheil als Brennmaterial gewähren.

D. Bituminöses Holz von Aga im Reussischen.

Es besteht aus grossen, bastigen, rindenlosen, mit Schwefelkies stark durchzogenen Stücken. Die Holzmaser ist deutlich zu erkennen und nach der Breite der Jahrringe zu schliessen, stammt es von der Kiefer *(Pinus sylvestris)* ab.

Ueber der Lichtflamme dampft es unter Verbreitung von schwefliger Säure, entzündet sich schwer und verbrennt langsam, kaum eine kleine blaue Flamme entwickelnd.

1000 Gr. enthielten Feuchtigkeit	400
in Wasser lösliche Theile, fast nur aus Vitriol bestehend, mit etwas Gips und schwefelsaurer Thonerde	74
in Weingeist lösliche Theile	9
Asche, grossentheils aus rothem Eisenoxyd bestehend	60.

Bei der trocknen Destillation gaben 1000 Gr. brenzliche milchige Flüssigkeit 508 Gr., welche stark nach schwefliger Säure roch, auf Eisenoxydsalze aber kaum grünend reagirte. Dabei entwickelten sich nur Spuren von brennbaren Gasen, desto mehr aber schweflig- und kohlensaures Gas, was daher zu rühren scheint, dass die grosse Menge Schwefelsäure in dem Holz theils zu schwefliger Säure reducirt wird, ihren andern Theil Sauerstoff aber zur Bildung von Kohlensäure hergiebt. Obgleich dieses bit. Holz nur 6% Asche hinterlässt, so ist doch ebenangeführtes Verhalten daran Schuld, dass es nur ein schlechtes Brennmaterial abgiebt. Brenzliches Oel konnten nur 3 Gr. abgeschieden werden, es enthält also nur den vierten Theil von der Arzberger, und den 18ten Theil von der Verauer Braunkohle; dieses Verhältniss hängt jedenfalls auch von der Einwirkung der Schwefelsäure ab.

Technische Versuche.

Um zu erfahren, ob sich die Braunkohlen im verkohlten Zustande für Feuerarbeiter mit Vortheil verwenden liessen, und wie sich deren Werth gegen Stein- und Holzkohlen verhalte, machte ich einige Verkohlungs-Versuche in grösseren Quanti-

Digitized by Google

täten. Diese stellte ich theils in einem Thoncylinder an, wobei die Verkohlung durch äussere Hitze bewerkstelligt wurde, theils in einem Ofen, der mit Zuglöchern versehen war, wobei die Kohlen durch langsame Verbrennung wie in einem Meiler verkohlt wurden. Letzteres Verfahren ist bei Anwendung im Grossen immer vorzuziehen, indem der Verbrauch des Brennmaterials dabei weit geringer ist und die Destillationsproducte eben so gut aufgefangen werden können; um eine sichere quantitative Bestimmung der Destillationsproducte zu erlangen, muss man sich freilich immer der eigentlichen Destillation bedienen.

Die Producte der Verkohlung waren von beiden Methoden gleich, doch sind sie von der Verkohlung im Ofen nicht so gleichförmig, so dass einige Kohlen vollkommen, andere nur halb verkohlt erhalten worden sind.

Da ich bei dieser Gelegenheit eine grössere Quantität von dem brenzlichen Wasser erhielt, so unterliess ich es nicht, eine genauere Untersuchung mit demselben anzustellen. Schon oben habe ich angegeben, dass dieses nicht auf Holzsäure benutzt werden kann, da der Essigsäure-Gehalt viel zu gering ist. — 9 Unzen von dem filtrirten gelblichen Wasser aus bit. Holz wurden über einer Oellampe so langsam destillirt, dass es nicht in's Kochen kam, dabei ging ein klares stark riechendes Wasser über mit einigen Tropfen eines in jenem untersinkenden, farblosen Oels. Die erste Unze Flüssigkeit wurde abgenommen, von dem Oele, welches sich ganz wie Kreosot verhielt, getrennt und mit salzsaurem Kalk vermischt, um den Holzäther zu gewinnen. Die klare Flüssigkeit wurde sogleich braun, es schied sich auf der Oberfläche eine bräunliche Flüssigkeit aus, die stark nach brenzlichem Oele schmeckte und wegen ihrer geringen Menge nicht weiter untersucht werden konnte. Es scheint demnach bei der Destillation des bit. Holzes kein Holzgeist gebildet zu werden, wahrscheinlich weil jene, in diesen metamorphosirbare Substanzen, Gummi und Stärkmehl, fehlen. Die Destillation wurde nun weiter fortgesetzt bis zu 2 Unzen Rückstand. Das übergegangene Wasser war farblos, hatte einen brenzlichen im Halse kratzenden Geschmack, und wirkte auf Eisenoxydsalze schwach

Digitized by Google

grünend, woraus sich ergiebt, dass selbst bei dieser niedrigen Temp. Gerbsäure mit überdestillirt. Der Rückstand in der Retorte, aus dem sich bereits braune Oeltropfen abgeschieden hatten, wurde in einer Schale der freiwilligen Verdampfung überlassen, dabei schied sich immer mehr eines braunen Harzes aus, welches den eigenthümlichen, thranartigen Geruch besass, zuletzt blieb ein braunes Extract zurück; dieses wurde mit Wasser ausgezogen, wobei das Harz grossentheils ungelöst zurückblieb. Der wässrige Auszug wurde abermals zur Trockne eingedampft, er besass einen heftig adstringirenden, stark sauren Geschmack. Das gerbsäurehaltige Extract wurde mit Aether extrahirt, dabei entstand eine gelbe Tinctur von rein adstringirendem Geschmack und ein braunes unlösliches Extract blieb zurück. Letzteres wurde mit Wasser übergossen, worin es sich leicht auflöste mit Zurücklassung eines gelben krystallinischen Pulvers, dieses erwiess sich als ein mit einer vegetabilischen Säure verbundenes Kalksalz. Die Flüssigkeit aber bestand aus einer Lösung von Brandextract mit Schwefelsäure, welche jedenfalls durch Oxydation des Schwefelwasserstoffgases im Wasser entstanden war.

Die ätherische Tinctur hinterliess nach der Verdampfung des Aethers ziemlich reine gelbe eisengrünende Gerbsäure, welche noch etwas brenzliches Oel enthielt. Die Lösung derselben schlug Eisenoxydsalze schön grün nieder, mit Leimauflösung gab sie einen starken flockigen Präcipität, von Säuren wurde sie als ein schmuzig weisses Pulver gefällt. Diese Reactionen, verbunden mit dem eigenthümlichen Geschmack, sind hinreichend, um die Indentität dieser Substanz mit der eisengrünenden Gerbsäure nachzuweisen. Es ist aber merkwürdig, dass ein so leicht zersetzlicher Stoff sich noch unverändert nach Jahrtausenden vorfindet, der, in einer wässrigen Auflösung dem Einfluss der Luft und des Lichtes ausgesetzt, in wenig Wochen eine totale Umsetzung seiner Elemente erleidet; es lässt sich dieses wohl nur dadurch erklären, dass er durch die Harze vor der Zerstörung geschützt worden sei. Hierin haben wir aber zugleich eine Hinweisung auf die Abstammung der Pflanzen, da sich die eisengrünende Gerbsäure vorzüglich in dem Geschlechte *Pinus* vorfindet.

Die Kohlen von dem bit. Holz waren dicht, auf den Bruch-

Digitized by Google

flächen glänzend, sie verbrannten im Anfang mit leuchtender Flamme, ich liess mit denselben Versuche bei einem Schlosser, Grob- und Nagelschmied anstellen, welche sehr befriedigend ausfielen, so dass diese Handwerker sie einstimmig den böhmischen Steinkohlen gleichstellten, mit welchen sie auch das starke Schweissen des Eisens gemein haben, was von dem Schwefelgehalt herrührt. — Was die Dauer der Verbrennung betrifft, so fand ich unter 6 Versuchen vor einem ganz gleichmässigen Gebläse, dass eine Menge böhmische Steinkohle in 10, während eine gleiche Menge verkohltes bit. Holz in 12 Minuten verbrannte. Kohlen aus Fichtenholz verbrannten schon in 5—6 Minuten.

Da der bairische Metzen böhm. Steinkohlen 1 Fl. kostet, der Metzen verkohltes bit. Holz aber nur 18 Gr. zu stehen kommt, da ferner das Volumengewicht des gröblichen Pulvers von der böhm. Steinkohle sich zu dem von der bit. Holzkohle wie 10 : 9 verhält, so ergiebt sich daraus, dass letztere ein $^2/_3$ mal wohlfeileres Brennmaterial als die Steinkohle sei. — Für Feuerarbeiter ist es nöthig, das bit. Holz gut auszukohlen, indem dadurch der, dem Eisen schädliche Schwefel grossentheils als Schwefelwasserstoffgas fortgeführt wird; zur Beheizung aber von Dampfkesseln ist die Halbverkohlung weit vortheilhafter, indem dadurch nur die wässrigen Theile verflüchtigt, die harzigen Theile aber in der Kohle zurückbleiben; wodurch das der Dampferzeugung so vortheilhafte Flammenfeuer bewerkstelligt wird.

Ich stellte auch Versuche mit der verkohlten Braunkohle an; diese fielen aber nichts weniger als befriedigend aus, die Kohlen sind für Feuerarbeiter wegen der grossen Menge Schwefels durchaus nicht zu gebrauchen. Eben so wenig eignet sich die Schieferkohle wie das bit. Holz von Aga zur Verkohlung; diese kann überhaupt nur da angewendet werden, wo der Schwefelkies in nicht zu grosser Menge vorhanden ist.

Anmerkung. Als ich neulich Katechu mit verdünnter Schwefelsäure auszog und das Filtrum auf Stäbchen von Tannenholz liegen liess, so bekamen diese eine schöne Purpurfarbe, was der vereinigten Wirkung der Schwefelsäure und Gerbsäure zuzuschreiben ist. Diese Reaction, verbunden mit der Thatsache, dass in allen Producten der trocknen Destillation Gerb-

Digitized by Google

säure enthalten ist, veranlasst mich, die Vermuthung auszusprechen, dass wahrscheinlich jene von Runge im Steinkohlentheer entdeckten Substanzen wie Kyanol, Leukol, Carbolsäure etc. Verbindungen von den verschiedenen Brenzölen mit den eigenthümlichen, durch die Destillation entstandenen Metamorphosen der Gerbsäure seien; ja, die Rosol- und Brunolsäure sind wahrscheinlich nur verschiedene Zustände der Brenzgerbsäure.

LXXVIII.

Ueber das Vorkommen von Jod in den Producten des Brandes einer Steinkohlengrube.

Von

BUSSY.

(Journal de Pharmacie. November 1839. S. 718.)

Das Jod wurde anfangs nur in einer sehr geringen Menge natürlicher Producte aufgefunden, vornehmlich im Varec, den Schwämmen und andern Seeproducten. Später zeigte man seine Anwesenheit in einer grossen Anzahl von Salzsoolen an.

Vauquelin wies zuerst eine natürliche Verbindung des Jod's mit den eigentlich so genannten Metallen nach, indem er 1825 Jod in einem Minerale aus Mexico mit Silber verbunden fand.

Ob aber gleich die Genauigkeit dieses Charakters nicht bezweifelt werden konnte, so zog seine Beobachtung doch nicht so sehr, als sie es verdiente, die Aufmerksamkeit auf sich, ohne Zweifel wegen Mangels an genauen Angaben über den Fundort dieses Minerals und wegen der Unmöglichkeit, die Versuche zu wiederholen.

Ganz kürzlich ist Vauquelin's Beobachtung bestätigt und auf mehrere andere Mineralien ausgedehnt worden. So fand del Rio Jod in dem Hornsilber von Albarradon, im Departement Zacatecas in Mexico. Bustamente fand es im Weissbleierze der Grube Catorce im Departement Guanaguato. *) In noch neuerer Zeit fand es del Rio mit Quecksilber verbunden.

Diess sind bis auf den heutigen Tag die verschiedenen Zustände, unter denen sich das Jod zeigt.

*) Sitzung der Academie der Wissenschaften, Juli 1836.

Digitized by Google

Da ich im letzten Herbst Gelegenheit hatte, einige Producte aus der Steinkohlengrube von Commentry zu untersuchen, fand ich darin Jod als jodwasserstoffsaures Ammoniak, welche Verbindung bis jetzt noch nicht im natürlichen Zustande beobachtet worden war.

Die Steinkohlengrube von Commentry im Departement Allier wird grösstentheils durch Tagebau betrieben. In Folge der Wirkung der Luft auf die Kiese ist sie in Brand gerathen und brennt fortwährend an einigen Puncten. Unter dem Einflusse der dadurch entstehenden Hitze entwickeln sich aus den Spalten des Bodens weissliche Dämpfe, die einen schwefligen Geruch verbreiten, welcher zugleich an Chlorwasserstoffsäure erinnert.

Die Verdichtung dieser Dämpfe erzeugt auf der Oberfläche des Bodens krystallinische Efflorescenzen, von denen einige weiss sind, deren grösster Theil aber durch eine gelblich-röthliche oder zuweilen sogar dunkelrothe Farbe die Aufmerksamkeit auf sich ziehen.

Ich fand, dass der rothe und gelbe Theil aus Schwefel, oder zum Theil aus rothem Schwefelarsenik (Realgar) besteht. Ich erkannte darin zugleich die Anwesenheit von Salmiak, dessen Dasein schon lange sich in den Producten der Verbrennung der Steinkohle zu erkennen gegeben hat. Was aber, wenigstens so viel ich weiss, noch nicht angezeigt worden war, ist die Anwesenheit von sublimirtem jodwasserstoffsaurem Ammoniak.

Ich beobachtete es nicht in isolirten Massen, sondern blos mit Salmiak gemengt und sehr leicht erkennbar an den Charakteren, die der Jodwasserstoffsäure zukommen. Wenn man z. B. den jodhaltigen Salmiak in Wasser auflöst und mit einer Auflösung von Stärke mengt, so zeigt er keine blaue Färbung, ein Beweis, dass das Jod nicht im freien Zustande vorhanden ist. Aber beim Zusetzen eines Tropfens Chlorwasser erscheint die blaue Farbe mit allen ihren eigenthümlichen Charakteren. Dem Zutritt der Luft ausgesetzt, färbt sich dieses Salz etwas wegen der Zersetzung der Jodwasserstoffsäure, darauf verschwindet das Jod nach Verlauf einer gewissen Zeit dergestalt, dass, wenn man alsdann dieselben Proben untersucht, man kein Jod darin findet. Dieser Umstand, der mir zufällig aufstiess, liess

Digitized by Google

mich fürchten, dass ich mich bei meinen erstern Versuchen getäuscht hätte. Ich konnte aber an neuen Proben, die mir kürzlich aus der Grube gesandt wurden, bei Anwendung aller angemessenen Vorsichtsmaassregeln mich überzeugen, dass meine erste Beobachtung richtig war und dass mit der Zeit und unter dem Einflusse der Luft die Jodwasserstoffsäure sich dergestalt zersetzt, dass das Jod gänzlich verschwindet. Es ist daher nothwendig, Proben zu untersuchen, welche sorgfältig vor den Ursachen bewahrt werden, die diess bewerkstelligen können. Es reicht zu diesem Zwecke nicht hin, sie in Papier einzuschlagen, denn in diesem Falle färbt sich das Papier unter dem Einflusse der Luft wegen des darin enthaltenen Stärkmehles blau, indem das Jod vom Wasserstoffe abgeschieden wird und letzterer sich mit dem Sauerstoffe der Luft verbindet.

Gern hätte ich auch mit dem Salmiak aus andern Steinkohlengruben Versuche gemacht, um zu wissen, ob die Anwesenheit von Jod der Grube Commentry (was ich weit entfernt bin, anzunehmen) ausschliesslich zukommt; da ich aber genöthigt gewesen wäre, die Versuche an Ort und Stelle anzustellen, so hätte ich sie nicht selbst vornehmen können. Uebrigens ist das Jod ein Körper, dessen Gegenwart man so leicht darthun kann, dass man blos die Aufmerksamkeit auf diesen Gegenstand zu lenken braucht, damit Personen, welche zur Anstellung dieser Versuche geneigt sind, selbst die Frage entscheiden können, und vielleicht findet man durch diese Untersuchungen neue Quellen eines Productes, dessen Consumtion mit jedem Tage zunimmt.

Es fragt sich nun, woher das auf diese Weise als jodwasserstoffsaures Ammoniak sublimirte Jod kommt, oder mit andern Worten, in welchem Zustande es in den Steinkohlengruben existirt. Es lässt sich diess schwierig bestimmen, sobald man es nicht in seinem natürlichen Lager gefunden hat. Indessen ist es einerseits ziemlich wahrscheinlich, dass die Chlorwasserstoffsäure des Salmiaks sich in Folge der Reaction der Schwefelsäure, welche durch die Verbrennung des Kieses entsteht, auf Kochsalz bildet, welches in den Steinkohlen vorhanden sein muss. Denkt man andrerseits, dass die Jodüre beständige Begleiter der Chlorüre sind, so wird man geneigt, anzunehmen, dass das Jod in den Steinkohlengruben als Jodmetall,

Digitized by Google

wahrscheinlich Jodkalium, existirt. Und da das Brom gleichfalls ein Begleiter des Jods ist, so kann man sehr leicht voraussehen, dass bei weiteren Untersuchungen über diesen Gegenstand auch Brom in einem analogen Zustande der Verbindung gefunden werden wird.

LXXIX.

Ueber den Einfluss der Pflanzen auf den Boden.

Von

HEINRICH BRACONNOT.

(Annales de Chim. et de Phys. September 1839. S. 27.)

Es wird allgemein angenommen, dass dieselben Gattungen von Pflanzen nicht gut mehrere Male nach einander in demselben Boden gedeihen, aber die wirkliche Ursache dieser Erscheinung, deren Kenntniss von so grosser Wichtigkeit sein würde, weil sie mit den wichtigsten Theorien des Ackerbaues in Verbindung steht, scheint noch in grosse Dunkelheit gehüllt zu sein. Decandolle nimmt an, dass Excrementsubstanzen, welche aus eigenthümlichen Säften entstehen, durch die Wurzeln der Pflanzen in dem Boden ausgeschieden werden, ihn verderben und andern Pflanzen, welche dieselbe Organisation besitzen, schaden, ungefähr wie ein Thier sich nicht von den Excrementen der ihm analogen Gattungen ernähren kann. Macaire sucht in seiner Abhandlung zur Geschichte der Wechselwirthschaft *) durch zahlreiche Untersuchungen die scharfsinnige Theorie jenes Botanikers zu bestätigen. Man muss aber zugestehen, dass die Versuche, welche man anstellen kann, mehrere Schwierigkeiten darbieten, so dass die Folgerungen, die sich daraus ziehen lassen, leicht zu Irrthümern verleiten können. Ich würde es vielleicht nicht gewagt haben, mich an einen so schwierigen Gegenstand zu machen, wenn ich nicht durch folgende Thatsache dazu veranlasst worden wäre.

Bekanntlich bringt man bei der Pflanzenzucht in Töpfen, vorzüglich bei den Pflanzen, welche stark begossen werden müssen, um die Wurzeln vor stehender Feuchtigkeit zu bewah-

---

*) *Annales de Chim. et de Phys. V. LII, p. 225.*

Digitized by Google

ren, in dem Boden des Topfes ein Loch an. Da ich einen Oleander mit gefüllter Blüthe (*Nerium grandiflorum*), der zu gross geworden war, los zu sein wünschte, wollte ich sehen, was aus ihm würde, wenn ich ihn in einen Topf brächte, der unten keine Oeffnung hätte, durch die der Ueberfluss an Feuchtigkeit abfliessen könnte. Ob nun gleich seine Wurzeln in ziemlich magerer Erde stark zusammengepresst waren, wuchs er doch sehr stark darin. Seit länger als drei Jahren erhalte ich ihn in diesem Zustande und jeden Sommer bedeckt er sich mit einer unzähligen Menge grosser und schöner Blüthen. Gegen das Ende der Blüthezeit schien es mir merkwürdig, die Natur der Excretionen zu untersuchen, welche die Wurzeln nach drei Jahren der Erde hatten mittheilen können. Ich unterliess es daher absichtlich, ihn einige Tage zu begiessen und, nachdem ich eine Oeffnung in den untern Theil des Topfes gemacht hatte, ohne die Pflanze zu stören, wusch ich nach und nach die Erde mit reinem Wasser, so wie die zahlreichen Wurzeln, welche sie enthielt. Ich erhielt eine durchsichtige, gelbliche, fast farblose Flüssigkeit von einem nicht sehr bestimmten Geschmack. Beim Aussetzen an die Luft trübte sie sich sogleich wegen der Anwesenheit einer beträchtlichen Menge kohlensauren Kalkes, welcher sich an die Gefässe anlegte, und bildete auch auf ihrer Oberfläche weisse, krystallinische und leicht zerreissbare Häutchen. Dieser kohlensaure Kalk war mit einem Ueberschusse von Kohlensäure verbunden, die in der Erde des Topfes zurückgehalten wurde und ohne Zweifel von der theilweisen Zersetzung der Fasern herrührte, womit die Wurzeln dieses Strauches reichlich versehen sind. Aus diesem Waschwasser fielen übrigens bei Anwendung von Kalkwasser und Alkalien weisse Flocken nieder.

Ein halbes Litre derselben Flüssigkeit, bis zur Trockne abgedampft, liess 3,1 Grm. eines salzigen pulverigen Rückstandes von gelblich-weisser Farbe und Salzgeschmack, aber ohne merkliche Bitterkeit zurück. Alkohol mit diesem Rückstande in Berührung gebracht, entzog ihm 0,4 Grm. einer salzigen, etwas bitteren Substanz, welche, der Wärme ausgesetzt, anfangs Anzeigen von einer geringen Menge organischer Substanz gab. Bald aber nahm die Masse eine weisse Farbe an und stiess endlich durchdringende Dämpfe von Chlorwasser-

stoffsäure aus. Es blieb eine sehr reichliche weisse Asche zurück, welche ohne Aufbrausen in verdünnter Schwefelsäure ganz löslich und welche nichts anderes als Magnesia war, die eine geringe Menge von Chlorkalium zurückhielt. Daher bestanden die 0,4 Grm. des in Alkohol löslichen Rückstandes fast ganz aus Chlormagnesium, aus einer geringen Menge von organischer Substanz und Chlorcalcium. Die 3,1 Grm. des salzigen Rückstandes, auf welche der Alkohol keine Wirkung mehr zu äussern schien, lösten sich bei der Behandlung mit Wasser darin auf, mit Ausnahme eines erdigen gelben Bodensatzes, welcher 1,1 Grm. betrug und grösstentheils aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, schwefelsaurem Kalk und einer geringen Menge Pflanzensubstanz (Humusextract) bestand. Die von diesem Bodensatze abgeschiedene wässrige Auflösung war bräunlich. Sie liess nach dem Abdampfen 1,5 Grm. einer salzigen gelben Masse zurück. Ein Theil derselben, der Rothglühhitze ausgesetzt, wurde schwarz und schmolz unter Aufblähen, indem er Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure ausstiess, welche von ein wenig Chlormagnesium herrührten, das der Alkohol zurückgelassen hatte. Wirklich gab die salzige gelbe Masse, nachdem sie dem Feuer ausgesetzt worden war, einen ziemlich beträchtlichen Rückstand, der ein wenig Magnesia enthielt und der übrigens zum grössten Theile aus Chlornatrium und Chlorkalium bestand, so wie aus ein wenig schwefelsaurem Kali und einigen Spuren von einem phosphorsauren Alkali gab.

Eine andere Portion von 1,5 Grm. der gelben Masse, welche der Wirkung des Alkohols widerstand, wurde wieder in Wasser aufgelöst. Die in die Flüssigkeit gebrachten Säuren schieden eine braune flockige Masse ab, die in Ammoniak löslich war und daraus durch Säuren von Neuem gefällt wurde. Diese Substanz schien Humussäure oder vielmehr ein Apothem von Gerbstoff zu sein, das wahrscheinlich von der Zersetzung eines Theiles der Wurzelfasern herrührte. Kurz, ich glaube behaupten zu können, dass die 3,1 Grm. des von einem halben Litre des Waschwassers gegebenen Rückstandes annähernd bestehen aus:

Digitized by Google

1)	Saurem kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia	1,10 Gr.
2)	Chlormagnesium	0,35 —
3)	In Alkohol lösliche Pflanzensubstanz, ungefähr	0,05 —
4)	Apothem von Gerbstoff, ungefähr	0,15 —
5)	Chlornatrium	
6)	Chlorkalium	
7)	Schwefelsaurem Kalk	1,42 —
8)	Schwefelsaurem Kali	
9)	Phosphorsaurem Kali, Spur	
		3,07 Gr.

Man muss zugestehen, dass sich dieses Resultat nicht leicht mit der Theorie in Uebereinstimmung bringen lässt, nach der die Pflanzen, deren eigenthümliche Säfte scharfe und bittere Stoffe enthalten, einen Theil dieser Substanzen durch ihre Wurzeln ausscheiden, weil die des Oleanders, dessen giftige Schärfe wohl bekannt ist, nichts Aehnliches nach Verlauf von drei Jahren erzeugt hat in einem Topfe, der unten keine Oeffnung hatte und folglich durch Befeuchten nichts verlieren konnte. Diesen Thatsachen glaubte ich noch andere beifügen zu müssen, und zuerst untersuchte ich die Ausschwitzungen der Wurzeln von Pflanzen, bei denen man sie schon beobachtet hatte, wie bei *Carduus arvensis, Inula Helenium, Scabiosa arvensis*, so wie bei mehreren Euphorbien und mehreren Cichoraceen u. s. w. Aber die in dieser Hinsicht angestellten Untersuchungen leiteten mich auf kein befriedigendes Resultat. Ich glaubte auch, dass es nicht nutzlos sein würde, einige der in der Abhandlung angeführten Versuche zu wiederholen, durch welche Macaire die Excretionen der Wurzeln nachweisen wollte. Einer derselben, der mir beim ersten Anblick der schlagendste zu sein schien, ist folgender: Macaire liess in reinem Wasser Pflanzen von *Chondrilla muralis*, welche mit ihren Wurzeln versehen waren, wachsen, indem er sie alle zwei Tage ohne Erneuerung des Wassers ersetzte. Nach Verlauf einer Woche nahm dieses Wasser eine orangegelbe Farbe an, einen dem Opium ähnlichen Geruch, einen bittern narcotischen Geschmack und liess beim Abdampfen einen braunröthlichen Rückstand. Da ich diesen Versuch zu wiederholen wünschte, aber *Chondrilla muralis* nicht zu meiner Verfügung hatte, so bediente ich mich

Digitized by Google

statt ihrer des gemeinen Lattichs. Ich nahm diese Pflanze mit aller möglichen Vorsicht aus der Erde, und nachdem ich sie durch leichtes Waschen von der Erde befreit hatte, gaben mir die Wurzeln beim Vegetiren im Wasser in der That Resultate, ganz ähnlich denen, welche Macaire erhalten hatte. Ich zog jedoch nicht dieselben Schlüsse daraus, denn ich bemerkte sogleich, was wirklich bei diesen Pflanzen der Fall ist, dass nämlich alle Theile derselben vorzüglich in ihrer Jugendzeit eine so grosse Reizbarkeit besitzen, dass die geringste Reibung hinreicht, um den milchigen Saft ausfliessen zu lassen, und ungeachtet aller Vorsichtsmaassregeln, die man nur sowohl beim Ausnehmen aus der Erde als auch beim Waschen ihrer Wurzeln nehmen kann, ist es fast unmöglich, nicht einzelne Theile ihrer Fasern zu verletzen, worauf der Saft ausfliesst.

Es schien mir sogar reines Wasser eine reizende Wirkung auf den Hauptkörper dieser Wurzeln zu haben, denn ich hatte Gelegenheit zu bemerken, dass zuweilen auf ihrer Oberfläche weisse Tröpfchen eines eigenthümlichen Saftes ausschwitzten, welche an denselben Wurzeln, wenn sie nur eben erst aus der Erde genommen waren, sich nicht befanden. Uebrigens würde es in dem letzteren Falle nicht unmöglich sein, dass ähnliche Ausschwitzungen zufällig durch die Anwesenheit von Insecten stattfänden. Ich konnte mich wirklich überzeugen, dass während der grossen Dürre sich Insecten ziemlich leicht an den feinsten Enden der Wurzeln der Gänsedistel und des Lattichs festsetzten. Uebrigens scheint der Umstand, dass, nachdem ich einige ihrer Verzweigungen abgeschnitten hatte, der milchige Saft nicht mehr so reichlich wie vorher hervortrat, zu beweisen, dass die Wurzeln dieser letzten Pflanze im Wasser leiden, ungeachtet sich der übrige Theil der Pflanze in einem kräftigen Zustande zu befinden scheint.

Gegen Ende Juli brachte ich nacheinander Pflanzen von *Euphorbia Peplus* in reines Wasser, ohne dasselbe zu wechseln. Dieses blieb aber fast farblos und geschmacklos und gab mir nach dem Abdampfen nur einen fast unmerklichen Rückstand, der einen nicht sehr bittern Geschmack ohne Schärfe besass, während Macaire versichert, eine gummiharzige, sehr scharfe und im Halse kratzende Substanz erhalten zu haben. Ich weiss nicht, woher eine solche Verschiedenheit in unsern Resultaten

Digitized by Google

kommen konnte. Wie dem auch sei, so konnte ich mich überzeugen, dass die Wurzeln der in Rede stehenden Pflanze beim Kauen in dem Munde keine bedeutende Schärfe zeigten, weil der scharfe Milchsaft darin in weit geringerer Menge als in den Stengeln vorkommt. Eine Pflanze von *Euphorbia Breoni*, die in einem Topfe in Heideerde wuchs, gab beim Waschen mit reinem Wasser, ohne die Pflanze zu stören, eine geschmacklose fast farblose Flüssigkeit, welche nach dem Abdampfen nur eine geringe Menge eines gelblichen, nicht scharfen salzigen Rückstandes liess, der aus folgenden Körpern bestand: salpetersaurem Kali, Chlorcalcium, Chlorkalium, schwefelsaurem Kali, schwefelsaurem Kalk, saurem kohlensaurem Kalk und Humusextract. Die verwebten Wurzeln einer *Asclepias incarnata*, welche fast ganz einen an seinem untern Theile mit einem Loche versehenen Topfe ausfüllten, wurde wie obige mit reinem Wasser gewaschen. Ein halbes Litre dieser Flüssigkeit welche gelblich und geschmacklos war, gab nach dem Abdampfen 0,44 Grm. eines gelblichen Rückstandes von einem erdigen Aussehen, der einen frischen und salzigen Geschmack, aber weder Bitterkeit noch Schärfe besass. Dieser Rückstand, in der Wärme mit Alkohol behandelt, gab eine Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallisirte und beim Abdampfen eine in Nadeln krystallisirte Masse zurückliess, unter denen sich kleine cubische Krystalle zerstreut befanden. Diese salzige Masse bestand fast ganz aus salpetersaurem Kali, Chlornatrium und einigen Spuren einer organischen Substanz, die weder Bitterkeit noch Schärfe besass.

Der Theil der 0,44 Grm., welcher sich in Alkohol nicht auflöste, schien geschmacklos zu sein. Er hielt jedoch noch ein wenig Salpeter zurück und bestand übrigens zum grösseren Theile aus kohlensaurem Kalk, schwefelsaurem Kalk, schwefelsaurem Kali und ein wenig Humusextract. Da ich mich durch die vorhergehenden Untersuchungen nicht hatte überzeugen können, dass die Pflanzen aus ihren Wurzeln Substanzen ausschwitzen, die ihnen schädlich sind, so glaubte ich noch einen Versuch anstellen zu müssen, den Decandolle in der Absicht den Chemikern vorgeschlagen hatte, die Natur und Menge der am Ende der Wurzeln abgeschiedenen und in den Boden abgesetzten Substanzen zu bestimmen. — In eine Rabatte des

Digitized by Google

botanischen Gartens von Nancy, die seit langer Zeit keinen Dünger erhalten hatte, wurden Mohnkörner *(Papaver somniferum)* gesä't. Seit zehn Jahren wird diese Pflanze in denselben Boden wieder gesä't, ohne dass man bemerkt hat, dass sie auf eine sehr merkliche Weise ausgeartet sei. Um die Zeit, wo die Kapseln dieser Pflanze reif wurden und nach langer Dürre wurden in der Nähe der Wurzeln ungefähr zwei Kilogramme Erde behutsam gesammelt. Nachdem ich sie durch ein feines Sieb hatte durchgehen lassen, um die möglicher Weise darin enthaltenen Wurzelfasern abzusondern, befeuchtete ich sie mit reinem Wasser, und wusch sie mit Wasser auf einem gläsernen Trichter aus. Ein halbes Litre dieses filtrirten Waschwassers, welches fast geschmacklos war und eine gelbliche Farbe besass, gab nach dem Abdampfen 0,4 Grm. eines bräunlich-gelben Extractes, der einen bittern und salzigen Geschmack besass. Bei der Behandlung mit Alkohol löste sich dieser Extract zum Theil darin auf. Der Alkohol liess beim Abdampfen einen gelblichen Rückstand, welcher die Feuchtigkeit der Luft stark an sich zog und einen sehr deutlichen bittern und salzigen Geschmack besass. Ein Theil dieses gelblichen Rückstandes, auf einem Platinbleche der Flamme einer Kerze ausgesetzt, blähte sich, wurde schwarz und schmolz sehr leicht, was ein wenig Salpeter anzeigt. Bald aber verschwanden die Spuren von Kohle, und es blieb ein beträchtlicher salziger weisser Rückstand zurück, der bei Rothglühhitze schmelzbar war, stark die Feuchtigkeit aus der Luft anzog, ohne eine Wirkung auf das Reactionspapier zu äussern, und einen sehr bittern Geschmack besass. Diess war nichts anders als Chlorcalcium, mit kohlensaurem Kalke gemengt. Der letztere rührte ohne Zweifel von der theilweisen Zersetung des Chlorcalcium durch das dem freien Feuer ausgesetzte salpetersaure Kali her. Um mich davon zu überzeugen, ob eine andere bittere Substanz als Chlorcalcium sich in dem weingeistigen Rückstande befände, löste ich das, was mir davon übrig blieb, in Wasser auf, und nachdem ich den Kalk durch kohlensaures Natron davon abgeschieden hatte, trat die bis zur Trockne abgedampfte Flüssigkeit dem concentrirten Alkohol nur Spuren von organischer Substanz ab, aber ohne eine Bitterkeit, die an die der Mohnkörner erinnern konnte. Der Theil von 0,4 Grm. Extract, welcher der

Digitized by Google

Wirkung des Alkohols widerstand, löste sich bei der Behandlung mit Wasser grossentheils darin auf, mit Ausnahme von 0,1 Grm. eines gelblichen Bodensatzes, welcher aus kohlensaurem und schwefelsaurem Kalke bestand und ein wenig Humusextract zurückhielt. Die von diesem Absatze abgeschiedene Flüssigkeit gab nach dem Abdampfen einen etwas reichlichern bräunlichen Extract, als der weingeistige Rückstand, mit dem ich mich so eben beschäftigt habe.

Ein Theil dieses Extractes, dem Feuer ausgesetzt, verbrannte unter Aufblähen und liess sogleich eine sehr reichliche weissliche Asche zurück, welche aus kohlensaurem Kalk bestand und nur Spuren von Chlorkalium und schwefelsaurem Kali zurückhielt. Hieraus folgt, dass dieser in Alkohol unlösliche Rückstand zum grössten Theil aus Kalk bestand, welcher mit einer organischen Säure verbunden war. Indem ich vermuthete, dass diese Verbindung essigsaurer Kalk sein könnte. löste ich von demselben Extracte in ein wenig Wasser auf und setzte verdünnte Schwefelsäure zu. Es bildete sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Kalk, und als ich das Gemenge der Hitze aussetzte, verbreiteten sich Dämpfe von Essigsäure. Derselbe Extract wurde durch schwefelsaures Eisenoxyd reichlich gefällt, aber ohne dass die Flüssigkeit eine röthliche Farbe annahm, welche auf die Anwesenheit von Meconsäure hätte schliessen lassen. Essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Silberoxyd und Gerbstoff bildeten darin auch Niederschläge.

Kurz, der erwähnte Boden trat an Wasser folgende Substanzen ab:

1) Chlorcalcium
2) Essigsauren Kalk } beträchtliche Menge;
3) Organische Substanz, von schwachem Geschmacke, löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol;
4) Kohlensauren Kalk;
5) Schwefelsauren Kalk;
6) Humusextract;
7) Chlornatrium und schwefelsaures Kali, Spuren.

Es lässt sich mit einigem Grunde annehmen, dass die Substanz von schwachem Geschmack dem Boden durch den Mohn mitgetheilt worden ist. Es ist jedoch zweifelhaft, ob man sie als eine Excretion der Wurzeln betrachten soll, oder

Digitized by Google

ob sie nicht vielmehr von der Zersetzung dieser letzteren herrührt, so wie anderer Theile der Pflanze. Diese letztere Annahme ist mir wahrscheinlicher, weil man im Boden die Fasern derselben Wurzeln in einem mehr oder weniger vorgerückten Zustande der Zersetzung bemerkt. Vielleicht gilt diess nicht von der Essigsäure, welche ich in demselben Boden fand. Es wäre möglich, dass sie am Ende der Wurzeln der Mohnpflanzen ausgeschwitzt ist, oder wenigstens während des Keimens der Körner, weil Becquerel und Matteucci in diesem Falle beständig Essigsäure erhalten haben, wenn sie Körner in kohlensaurem Kalke keimen liessen *).

Wie dem auch sei, so habe ich mich durch folgenden Versuch überzeugt, dass essigsaurer Kalk in sehr geringen Dosen der Vegetation besonders schädlich ist. Drei Pflanzen von *Mercurialis annua* wurden, die erstere in ein Decilitre reines Wasser gebracht, worin ich 0,1 Grm. krystallisirten essigsauren Kalk aufgelöst hatte, die zweite in dieselbe Menge Wasser, das 0,4 Grm. wasserfreies Chlorcalcium in Auflösung hielt, und die dritte in reines Wasser. Die beiden letztern von diesen Pflanzen behielten ihre Frische lange Zeit bei, während die, deren Wurzeln in die schwache Auflösung von essigsaurem Kalk eintauchten, bald nicht unzweideutige Zeichen von Vergiftung gaben, so dass sie nach Verlauf von sechs Tagen verwelkt und zum Theil vertrocknet waren, was mir merkwürdig schien **). Indessen führt Macaire in seiner Abhandlung über die Wechselwirthschaft einen Versuch an, welcher keinen Zweifel übrig zu lassen scheint, dass nicht allein die Excretionen der Wurzeln die Pflanzen von Stoffen befreien, die für ihre Ernährung ohne Nutzen sind, sondern dass sie auch dieselben von einem Theile der giftigen Substanzen befreien können, welche, wenn man sie hat absorbiren lassen, beinahe so wie die Thiere durch die Excremente das in sich aufgenommene Gift auswerfen. Macaire wusch die Wurzeln einer Pflanze von *Mercurialis annua*, brachte dann einen Theil derselben in eine

---

*) *Annales de Chim. et de Phys. V. LV. p. 310.*

**) Essigsaure Magnesia in kleiner Dosis schadet auch der Vegetation der *Mercurialis annua*, aber nicht so sehr als essigsaurer Kalk.

Digitized by Google

schwache Auflösung von essigsaurem Blei, den andern Theil in reines Wasser. Dieses reine Wasser gab bei einer zwei Tage nachher angestellten Untersuchung nicht unzweideutige Zeichen von der Anwesenheit des Bleisalzes. Dieser Versuch war ziemlich merkwürdig, um mich zur Wiederholung desselben zu vermögen, wobei ich in der That ein ähnliches Resultat erhielt. Ich bin aber weit davon entfernt, mit Macaire zu schliessen, dass das Bleisalz durch die Wurzeln abgeschieden worden war; denn ich konnte mich leicht überzeugen, dass es nur durch Capillarattraction der Wurzeln in das reine Wasser übergegangen war, beinahe so wie man es vermittelst mehrerer wollenen Fäden oder eines baumwollenen Dochtes hätte machen können. Wenn man bei demselben Versuche den obern Theil der Wurzeln, deren Enden in die Auflösung des essigsauren Bleioxydes tauchen, in graues Papier einhüllt, und von Zeit zu Zeit diese Umhüllung erneuert, so nimmt sie die Bleiauflösung auf; und es geht durchaus nichts mehr von derselben in das reine Wasser des andern Gefässes über, selbst wenn man den Versuch verlängert, bis dass die ganze vergiftete Pflanze fast gänzlich vertrocknet ist *). Und doch wurde der Theil der Wurzeln, welcher in das reine Wasser tauchte, eben so wie die ganze übrige Pflanze ohne Ausnahme mit essigsaurem Bleioxyd überladen, wie ich mich durch Schwefelwasserstoff-Ammoniak überzeugte. *Mercurialis annua* absorbirt nicht nur die Auflösung des essigsauren Bleioxydes, um sie vermittelst der Wurzeln in dem ganzen organischen Systeme zu verbreiten, sondern ich bemerkte auch, dass dasselbe Salz sich mit der Oberfläche der letztern fast wie auf einem Gewebe verband. Diess ist wahrscheinlich der Grund, warum bei einem Versuche Macaire's solche Wurzeln, nachdem sie gehörig gewaschen und einige Zeit in reines Wasser eingetaucht worden waren, Spuren von Blei gaben.

*) In diesem Zustande der Vertrocknung bemerkte ich hin und wieder an den Stengeln dieser Pflanze und selbst an den Wurzeln Flecken von sehr schöner azurblauer Farbe, deren Nuance durch Säuren und Alkalien nicht geändert wurde, und die mir von Indigo herzurühren schien, dessen Gewinnung vielleicht einige Vortheile darbieten könnte. Ganz gewiss ist, dass nicht allein *Mercurialis annua*, sondern auch *Mercurialis perennis* beim Trocknen eine bläuliche Farbe annehmen.

Digitized by Google

Die so eben angeführten Versuche sind daher, wie man sieht, der auf die Excretionen der Wurzeln gegründeten Theorie der Wechselwirthschaft nicht günstig. Diese Excretionen finden auch wirklich im normalen Zustande statt, sind übrigens so dunkel und wenig bekannt, dass man vermuthen darf, man müsse zu anderen Ursachen seine Zuflucht nehmen, um den günstigen Einfluss des genannten Systemes zu erklären.

LXXX.

Ueber die Zusammensetzung des Elemiharzes.

Von

H. HESS.

(Vom Verf. mitgetheilt aus dem Bull. scient. de St. Pétersb.)

Hr. H. Rose hatte geglaubt, die Zusammensetzung dieses Harzes werde ausgedrückt durch die Formel $C_{20} H_{32} O$ *(Pogg. Ann. XXXIII. p. 51.)*. Gründe, welche ich mitgetheilt habe *(Journ. Bd. 16. p. 162.)*, liessen mich vermuthen, dass diess Resultat ungenau sei. Meine Analysen werden genau durch die Formel $C_{40} H_{66} O$ dargestellt. — Diese bedeutende Differenz veranlasste Hrn. Rose, seine Arbeit noch einmal wieder vorzunehmen *(Journ. Bd. 18. p. 321.)*, und er fand dieses Mal für die Zusammensetzung des krystallisirten Harzes die Formel $C_{40} H_{68} O$. Diess nähert sich sehr meinem Resultate; doch glaube ich nicht, dass sie vollkommen genau sei, besonders da mir Hr. Marchand schreibt, dass er bei den Analysen desselben Körpers folgende Zahlen erhalten habe:

				Berechnet.
Kohlenstoff	85,54	85,47	85,59	85,66
Wasserstoff	11,61	11,60	11,59	11,53
Sauerstoff	2,85	2,93	2,82	2,81
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Diess stimmt ganz genau mit der Formel $C_{20} H_{66} O$ überein. Ich hoffe, dass ein Resultat, durch einen so geschickten Chemiker wie Hr. Marchand ist, erhalten, genügend erscheinen wird, um die Ueberzeugung von der Richtigkeit dieser Formel zu begründen.

Unter der grossen Menge von Analysen, welche Hr. Rose angestellt hat, erstaunt man, die Menge des Kohlenstoffes

Digitized by Google

zwischen 85,79 p.C. und 40 p.C. schwanken zu sehen. Hr. Rose giebt davon eine sehr sinnreiche Erklärung.

Er sagt, dass man das Harz bald krystallisirt, bald amorph erhalte. In dem letzten Falle ist es kein reines Harz, sondern eine Verbindung des Harzes mit Wasser. Diese Verbindung ist nicht constant, sondern das Harz enthält einmal mehr, einmal weniger Wasser, so dass zuweilen das amorphe Harz selbst ganz ebenso wie das krystallirte, oder doch ganz ähnlich zusammengesetzt ist. — Ohne andere Beweise kann diese Erklärungsart indessen nicht zugelassen werden, denn die Erscheinung ist ganz dieselbe, als ob eine unvollständige Verbrennung oder ein Verlust stattgefunden hätte. Die schwankende Menge des Kohlenstoffs bietet uns zwei Alternativen dar; entweder war die Verbrennung unvollständig, oder es hat ein freilich etwas starker Verlust stattgefunden; man muss daher ein Verfahren anwenden, welches die Frage vollständig entscheidet. Es ist kein Zweifel, dass, wenn man nach dem Verfahren des Hrn. Mitscherlich arbeitet, nämlich indem man das Gas, welches durch den Kaliapparat unabsorbirt hindurchgeht, auffängt und untersucht, ob es keine verbrennlichen Bestandtheile enthält, dadurch die Wahrheit ausser Zweifel gesetzt werden kann.

Was mich bestimmt anzunehmen, dass Hr. Rose Verlust gehabt hat, ist, dass derselbe die Verbrennung mittelst Kupferoxyd und einem gleichzeitigen Strom von Sauerstoff ausgeführt hat. In seiner Abhandlung verweilt er sehr lange bei der genauen Bestimmung des Kohlenstoffes und übergeht dessen ungeachtet eine der bedeutendsten Fehlerquelen mit Stillschweigen, denen diese Art zu analysiren unterworfen ist. Man muss nämlich durchaus den Gasstrom ganz nach Willkür reguliren können, denn, wird der Strom zu stark, so lässt er den Substanzen nicht mehr die nöthige Zeit, um vollständig verbrannt zu werden; sie werden mit fortgerissen, ungeachtet des Ueberschusses an Sauerstoff. Ich bitte zu bemerken, dass, wenn ich in den meisten Fällen der Methode den Vorzug ertheile, welche ich beschrieben habe, nämlich der Verbrennung in einem Strome von Sauerstoff, diess nicht geschieht wegen der Leichtigkeit, mit welcher man eine vollständige Verbrennung erhält, sondern deshalb, weil man die zu analysirende Substanz geson-

Digitized by Google

dert vom Kupferoxyd anwendet, dieses daher rothglühend und frei von aller Feuchtigkeit in die Verbrennungsröhre gebracht werden kann, so dass man im Stande ist, die Quantität des Wasserstoffs mit der grössten Schärfe zu bestimmen. Dazu indessen bedarf man ganz nothwendig eines Gasometers, an dessen Hahn ich eine Schraube ohne Ende und ein Getriebe habe anbringen lassen. Diese wenig kostspielige Vorrichtung gestattet die Analyse ganz nach Willkür auszuführen *).

LXXXI.

Ueber das Brucin.

Von

Dr. W. E. FUSS zu Schönebeck.

(Vorläufige Notiz aus einem Briefe an Erdmann.)

— Ich halte das Brucin nicht für ein eigenthümliches Alkaloïd, sondern, je nach dem Grade der Reinheit, für eine Verbindung von Strychnin mit mehr oder weniger eines in den Krähenaugen befindlichen Harzes. Die dem Brucin beigelegte charakteristische Eigenschaft, durch kalte Salpetersäure roth gefärbt zu werden, verdankt das sogenannte Brucin diesem Harze, welches die erwähnte Eigenschaft in einem ausserordentlich hohen Grade besitzt, und man ist im Stande, durch eine eigenthümliche bisher übersehene Behandlung, die ich Ihnen später in einer besondern Abhandlung mittheilen werde, von dem Brucin das Harz zu trennen, wodurch Strychnin erhalten wird, was, wie es das Strychnin soll, durch Behandlung mit kalter Salpetersäure ungefärbt bleibt. Die Versuche habe ich mit salpetersaurem Brucin gemacht und Sie erhalten zur Bestätigung des Gesagten einige Proben, wobei ich noch bemerken will, dass ich nur mit Krähenaugen gearbeitet habe; ich bezweifle indess nicht, dass sich das, was ich von

*) Die Beschreibung und Abbildung dieses Hahnes, wie ihn Hr. Hess anzuwenden pflegt, werden wir in einem der nächsten Hefte folgen lassen. Man reicht schon ziemlich aus, wenn man sich eines 10 — 12 Zoll langen Hebels bedient, welchen man an den Hahn festschraubt, dieser indessen führt nur die Unbequemlichkeit mit sich, ein wenig zu federn und dadurch die leisen Bewegungen etwas zu beeinträchtigen. Die Red.

Digitized by Google

dem Brucin der Krähenaugen behaupte, sich auch bei dem aus der falschen Angustura-Rinde bestätigen wird.

Nachschrift.

Hr. Dr. Fuss hat die Güte gehabt, mir einige Proben zur Bestätigung der vorstehenden Angaben mitzutheilen. Es befinden sich unter denselben folgende Präparate, mit welchen ich einige oberflächliche Versuche angestellt habe. 1) Die grossen Krystalle, welche man aus salpetersaurer Strychninmutterlauge erhält, die kein Strychnin mehr giebt und welche bisher für das salpetersaure Brucin gehalten wurde. 2) Das aus diesen Krystallen dargestellte sogenannte reine salpetersaure Brucin. Beide zeigen die bekannten Charaktere des Brucin; durch Salpetersäure werden sie geröthet, Chlor in die Auflösung geleitet giebt anfangs die bekannte Röthung, später erzeugt es einen weissen Niederschlag, ganz übereinstimmend mit Pelletier's Angaben (*d. J. Bd. XIV. S. 185*). 3) Salpetersaures Strychnin, aus salzsaurem Brucin abgeschieden, erste und zweite Krystallisation. Die Probe von der ersten Krystallisation besitzt die Charaktere völliger Reinheit, Chlor in die Auflösung desselben geleitet bringt sofort den charakteristischen weissen Niederschlag ohne Spur einer Röthung hervor, während die zweite noch brucinhaltige Probe sich zugleich röthet. 4) Harz aus salpetersaurem Brucin abgeschieden, bei Bearbeitung von Nro. 2 zu Nro. 3, so wie von 1 zu 2 erhalten; eine weisse pulverige, schmelzbare und zu einer bräunlichen Masse von glasigem Bruche erstarrende Substanz, welche im ausgezeichnetsten Grade die Eigenschaft besitzt, durch Salpetersäure geröthet zu werden. Die Färbung ist weit intensiver als beim Brucin. 5) Künstliches salpetersaures Brucin, aus reinem salpetersaurem Strychnin und Harz Nro. 4 dargestellt. Es wird durch Chlor geröthet, zugleich erscheint der weisse Niederschlag. Das äussere Ansehen ist das des salpetersauren Brucin. Hr. Dr. Fuss bemerkt in seinem Schreiben, dass ihm zwar die synthetische Bildung des Brucins aus Strychnin und Harz noch nicht vollständig geglückt und die Verbindung der beiden Körper noch nicht innig genug sei, dass er sich aber über die Mittel, die innigere Verbindung zu erreichen, in seiner Abhandlung aussprechen werde. Erdmann.

Digitized by Google

Literarische Nachweisungen.

Repertorium der Pharmacie, von Buchner. Bd. 19, H. 1.

Versuche und Beobachtungen über die Wirkung der vegetabil. Kohle auf die Vegetation. Von E. Lucas.

Theorie dieser Versuche. Von A. Buchner sen.

Jahrbuch f. prakt. Pharmacie, herausgegeben v. Herberger und Winkler. 2. Jahrg. 3. Lieferung.

Ueber den Bitterstoff des Fieberklees. Von R. Brandes.

Reinigung d. Schwefelantimons von Arsenik. Von A. Weigand.

Untersuchung der Rad. Meu. Von H. Reinsch.

Ueber Darstellung der Benzoësäure (aus Benzoë). Von Euler u. Herberger.

Ueber die Milch des Frauengeschlechts u. der Thiere. Von Herberger.

Zersetzung des Quecksilbers durch Ammoniak. Von Winkler.

Analyse der salinischen Quelle zu Didelkopf bei Cusel. Von E. Riegel.

Archiv der Pharmacie von Brandes und Wackenroder. 1840. Januar.

Ueber Aetherbildung. Von Dulk.

Ueber die Milch etc. Herberger. (s. o.)

Zur Kenntniss thier. Flüssigkeiten. Von Franz Simon.

Ueber den Eisenweinstein. Von Wackenroder.

Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff 1840. No. 1.

Ueber Holzgeist, Xylit, Mesit und deren Zersetzungsproducte durch Kali und Kalium. Von S. Weidmann und E. Schweitzer.

Ueber d. Heteroklin. Von Ewreinoff.

Ueber den Chabasit und Gmelinit. Von C. Rammelsberg.

Indentität des Edwardsits und des Monazits. Von G. Rose.

Ueber blaues Titanoxyd. Von C. Kersten.

Zerlegung des Tachylyts vom Vogelsgebirge. Von C. G. Gmelin.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Guss und Druck von Friedrich Nies in Leipzig.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google